



**Cátia Alexandra
Podence Alves**

**Estudo de multicamadas finas com propriedades
multiferróicas.**



**Cátia Alexandra
Podence Alves**

**Estudo de multicamadas finas com propriedades
multiferróicas.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando Lourenço, Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e sob co - orientação do Doutor Vítor Amaral, Professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus irmãos e à minha sobrinha.

o júri

Presidente

Prof. Doutor João de Lemos Pinto

professor catedrático do departamento de física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

professor associado do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real

Prof. Doutor Armando António Cardoso dos Santos Lourenço

professor auxiliar do departamento de física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral

professor catedrático do departamento de física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de forma directa ou indirecta contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, professor Doutor Armando Lourenço e ao meu co-orientador professor Doutor Vítor Amaral por toda a paciência, apoio e conhecimento transmitido.

À Doutora Rosário Soares por todo o apoio prestado na análise de difracção de raios X e também pela paciência e disponibilidade. À Doutora Soma Das pelo apoio na realização e compreensão das análises efectuadas utilizando o VSM. Ao Doutor Dmitri Karpinsky pelo apoio na realização das medidas de AFM e PFM.

Ao Mestre Narciso Soares por todo o apoio, amizade e motivação ao longo de todo o trabalho.

À Teresa Salgueiro, Inês Fernandes, Susana Pinheiro, Susana Ferreira, Ana Fernandes, Jennifer Teixeira, Patrícia Silva, Donzília Curado, Carlos Santos, Pedro Serralva, Teresa Moura, João Sousa, Vera Pedro, André Sartori, Tiago Santos, Pedro Salomé, Steven Carneiro e Sandra Gonçalves por todo o apoio, amizade e pelo carinho. À Inês Carvalho por todo o apoio, ajuda e principalmente pela amizade.

Agradeço também aos meus colegas de curso pelo apoio.

Ao meu pai e à minha mãe porque sempre me apoiaram, nunca deixando de acreditar em mim e por todos os esforços que fizeram ao longo dos últimos anos para que a minha formação académica fosse possível.

Aos meus irmãos, Sílvia, Joel e Verónica por toda a preocupação, amizade e carinho que demonstraram durante os momentos mais complicados e à minha sobrinha, Beatriz, cujo nascimento me trouxe força e motivação. Agradeço também ao António pela amizade e pelo apoio no último ano.

Agradeço ainda ao Diogo Paiva por me albergar em sua casa nos dias finais da realização deste trabalho.

Agradeço ainda a todas as pessoas do IFIMUP, principalmente ao Doutor João Ventura pelo apoio na realização das medidas de magnetoresistência.

A todas estas pessoas e a todas as outras que possa ter esquecido de referir o meu mais sincero obrigado.

palavras-chave

Sputtering, manganites de lantânio bário, titanato de bário, ferroelectricidade, ferromagnetismo, piezoelectricidade, filmes finos, raios X, microscopia

Resumo

O principal objectivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais, eléctricas e magnéticas de filmes multicamada de manganites de lantânio bário e titanato de bário. Para tal efeito foram depositados filmes multicamada de manganites de bário e de titanato de bário alternadamente sobre diferentes substratos. Foi feita uma análise estrutural, eléctrica e magnética aos filmes. Através da análise estrutural verifica-se o crescimento de ambos os materiais sobre os substratos e segundo a direcção dos mesmos.

Verifica-se o comportamento ferromagnético dos filmes para temperaturas acima e abaixo da temperatura crítica dos mesmos. Os valores de magnetização de saturação variam de 383 e.m.u./cm³ a 842 e.m.u./cm³ para 50 K e de 8 e.m.u./cm³ a 152 e.m.u./cm³ para 300 K.

Através das medidas de resistência em função da temperatura para a amostra LBMBT2C verifica-se a presença de um ciclo histerético térmico para uma gama de temperaturas próximas de 180 K, zona onde ocorre uma transição estrutural no BTO, de romboédrico para ortorrômbico.

A análise de AFM e PFM a amostras de BTO e multicamada confirmam o comportamento piezoeléctrico e ferroeléctrico do BTO.

Keywords

Sputtering, lanthanum barium manganites, barium titanatum, ferroelectric, ferromagnetic, piezoelectric, thin films, X-ray, microscopy.

Abstract

The main goal of this work is to study the structural, electric and magnetic properties of lanthanum barium manganites and barium titanate thin films. For this propose were deposited layers of manganites and titanates alternately on some substrates. These thin films where characterized by structural, electric, magnetic and microscopy methods. The structural analysis confirms that, both materials growth, on the substrates in the same direction.

There is a ferromagnetic behaviour in the thin films, for temperatures above and below the critical temperature. The saturation of magnetization is between 383 to 842 emu/cm³ for 50 K, and 8 to 152 emu/cm³ for 300 K.

For the measurements of resistance versus temperature, we can see in the sample LBMBT2C, un hysteresis thermal loop around 180 K. At this temperature, BTO has an structural transition from rhombohedral to orthorhombic.

The AFM and PFM measurements confirm the piezoelectric and ferroelectric behaviour of BTO.

Índice:

1	Introdução	3
1.1	<i>Estado da arte</i>	3
1.2	<i>Motivação</i>	4
2	Propriedades das manganites	5
2.1	<i>Estrutura cristalina</i>	5
2.2	<i>Interações magnéticas: Dupla troca, super troca</i>	6
2.3	<i>Magnetoresistência</i>	7
3	Propriedades do Titanato de Bário	7
3.1	<i>Estrutura cristalina</i>	7
3.2	<i>Propriedades ferroelétricas</i>	8
4	Propriedades magnéticas dos materiais	10
4.1	<i>Ferromagnetismo</i>	10
4.2	<i>Anti-ferromagnetismo</i>	10
5	Filmes finos	10
5.1	<i>O que são?</i>	10
5.2	<i>Filmes finos de multicamadas</i>	12
5.3	<i>Técnicas de deposição</i>	12
5.4	<i>Sputtering</i>	13
5.4.1	<i>Ionização e Formação do Plasma</i>	14
5.4.2	<i>Sputtering com Magnetrão</i>	14
5.4.3	<i>Rádio Frequência</i>	15
5.4.4	<i>Vantagens e inconvenientes:</i>	15
5.5	<i>Sistema La-Ba-Mn-O</i>	16
6	Técnicas de caracterização	17
6.1	<i>Estrutural</i>	17
6.1.1	<i>Difracção de raios X</i>	17
6.2	<i>Microscopia</i>	19
6.2.1	<i>Microscopia de força atómica</i>	19
6.2.2	<i>Microscopia de força piezoresistiva</i>	20
6.3	<i>Caracterização eléctrica</i>	21
6.3.1	<i>Método das quatro pontas de geometria linear</i>	21
6.4	<i>Caracterização magnética</i>	22
6.4.1	<i>Magnetómetro de amostra vibrante</i>	22
7	Procedimento experimental	23
7.1	<i>Preparação das amostras</i>	23
7.1.1	<i>Alvos</i>	23
7.1.2	<i>Substratos</i>	24
7.2	<i>Caracterização e análise de resultados</i>	27

7.2.1	Análise por difracção de raios – X.....	27
7.2.2	Análise da reflectometria e determinação da espessura das amostras	33
7.2.3	Análise da textura dos filmes.....	34
7.2.4	Análise da magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura.....	35
7.2.5	Análise de magnetoresistência.....	40
7.2.6	Análise da resposta piezoelétrica com a aplicação de uma tensão.....	43
8	Conclusões	46
9	Trabalho futuro.....	47
10	Bibliografia:.....	48

1 Introdução

1.1 Estado da arte

Nos anos 50 Jonker e van Santen [1] sintetizaram e analisaram uma nova família de óxidos de manganês com uma estrutura do tipo perovskite, cuja fórmula geral é a seguinte: $A_{1-x}B_xMnO_3$, onde A representa um íon trivalente e B um íon divalente dopante. Neste caso foi descoberta uma relação entre condutividade eléctrica e ferromagnetismo. Nestas amostras, o íon terra rara, por exemplo, La (Lantânio) – foi substituído por um íon metal alcalino-terroso (D). Os compostos resultantes $La_{1-x}D_xMnO_3$, onde D= Ca (Cálcio), Sr (Estrôncio) ou Ba (Bário), sendo isoladores ferromagnéticos para $x=0$, tornavam-se fortes ferromagnetos quando $0.2 \leq x \leq 0.5$ e manifestavam também uma condutividade do tipo metálico abaixo da sua temperatura de Curie (Tc) [1].

Ainda na década de 50 foram publicados alguns estudos teóricos para explicar o fenómeno do ferromagnetismo das manganites, nomeadamente o mecanismo da interacção da dupla troca nos íões de Mn^{3+} e Mn^{4+} da estrutura $La_{1-x}D_xMnO_3$.

Foi no ano de 1989, com a observação de um enorme efeito de magnetorresistência em $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ por Kusters *et al.* que surgiu de novo o interesse no estudo das propriedades das manganites [1]. Mais tarde, em 1993, R. von Helmholt *et al.*, na Alemanha e K. Chahara *et al.*, no Japão publicaram, cada um individualmente a descoberta de valores elevados da magnetoresistência em filmes finos de manganites[2] [3].

Em 1995 e 1996 o trabalho de Millis *et al* sugere que o efeito da dupla troca não é suficiente para explicar o comportamento magnético das manganites e que é necessário ter em consideração os efeitos de Hund e de Jahn-Taller [1].

Nos últimos anos, as *perovskites* do tipo $A_{1-x}B_xMnO_3$, têm atraído bastante a comunidade científica devido às suas propriedades físicas que apresentam transições metal – isolador, ferromagnética – antiferromagnética e ordem – desordem de carga. Apresentam também uma magnetoresistência negativa elevada. Estes comportamentos resultam de uma interacção estreita dos graus de liberdade da rede, dos *spins* e da carga. E leva à formação de diagramas de fase complexos destes compostos [4]. Mais recentemente têm atraído atenção devido às propriedades multiferróicas, por exemplo, coexistindo ferromagnetismo e ferroelectricidade.

O grande interesse destes materiais na comunidade científica está comprovado pelo número e pela evolução de artigos publicados sobre o assunto (Figura 1):

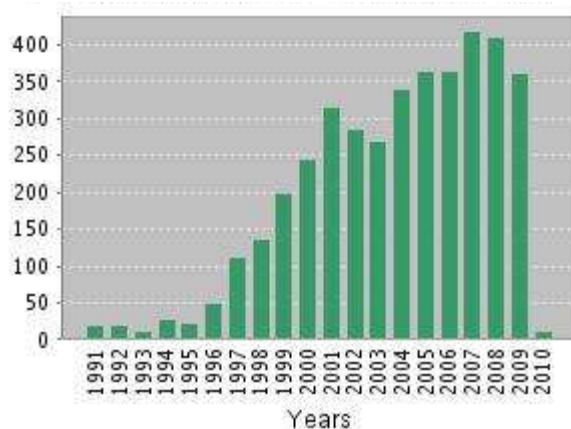


Figura 1 – Número de publicações por ano a respeito das manganites, desde 1991 até 2010[5].

1.2 Motivação

As manganites de bário são *perovskites* muito menos estudadas que as outras manganites, pois existe um limite aquando da substituição de lantânio por bário. Esse limite encontra-se para $x = 0.45$. Isto deve-se ao facto de poder existir uma eventual formação de uma *perovskite* hexagonal do tipo BaMnO_3 . O estudo das manganites de lantânio dopadas com iões de bário são de particular interesse porque apresentam uma extensa gama de ordem ferromagnética e uma forte magnetoresistência para valores acima da temperatura crítica.[4].

Por outro lado, o BaTiO_3 que também tem uma estrutura do tipo *perovskite*, ferroeléctrico, possui uma polarização eléctrica espontânea, que pode ser alterada através da aplicação de um campo eléctrico externo. Esta propriedade associada à variação da polarização quando é aplicado campo eléctrico faz com que sejam extremamente úteis na indústria de memórias não – voláteis.

O número de aplicações destes materiais poderá aumentar muito se a polarização eléctrica for acoplada a efeitos magnéticos. Este acoplamento magneto – eléctrico é fundamentalmente uma propriedade interessante dos materiais multiferróicos que apresentam ferroelectricidade e ferromagnetismo sob as mesmas condições físicas[6].

Segundo Eerenstein *et. al* [7], que fizeram um estudo do acoplamento magneto – eléctrico entre manganites de lantânio estrôncio e titanato de bário, onde a manganite de lantânio e estrôncio (LSMO) é depositada sobre um substrato BaTiO_3 (BTO), verifica-se a alteração da ordem magnética da manganite aquando a aplicação de um campo eléctrico externo que afecta a polarização do BaTiO_3 .

Deste modo e após alguma pesquisa sobre o assunto este tema pareceu-me bastante interessante quer do ponto de vista físico quer do ponto de vista do desenvolvimento tecnológico, podendo também ser relevante para futuros estudos nesta área. Penso que do estudo do

acoplamento magneto – eléctrico entre materiais multiferróicos poderão resultar aplicações práticas com elevada importância tecnológica. Nesse sentido o trabalho teve como principal objectivo o estudo de estruturas multicamada de óxidos: manganite/ material ferroeléctrico/ manganite.

2 Propriedades das manganites

2.1 Estrutura cristalina

As manganites possuem uma estrutura baseada na estrutura das *perovskites*. Correspondendo a esta estrutura uma célula unitária ABO_3 , onde A e B são iões de metais. Esta estrutura encontra-se presente em variadas substâncias com comportamentos isoladores e super condutores, com elevadas temperaturas críticas. A fórmula química para a manganite de lantânio é $LaMnO_3$. Cada ião de Manganês (Mn^{3+}) estabelece uma ligação entre as suas orbitais 3d e as orbitais 2p dos iões de Oxigénio (O^{2-}). Neste caso, os iões La^{3+} ocupam os vértices de uma rede cúbica simples na estrutura da *perovskite*, o catião Mn^{3+} ocupa a posição central enquanto que os iões O^{2-} ocupam o centro das faces do cubo unitário, formando assim um ambiente octaédrico em torno do ião Mn^{3+} [1]. Na figura 1 encontra-se representada a estrutura da *perovskite* para o caso estudado neste trabalho, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, que daqui em diante será referida como LBMO.

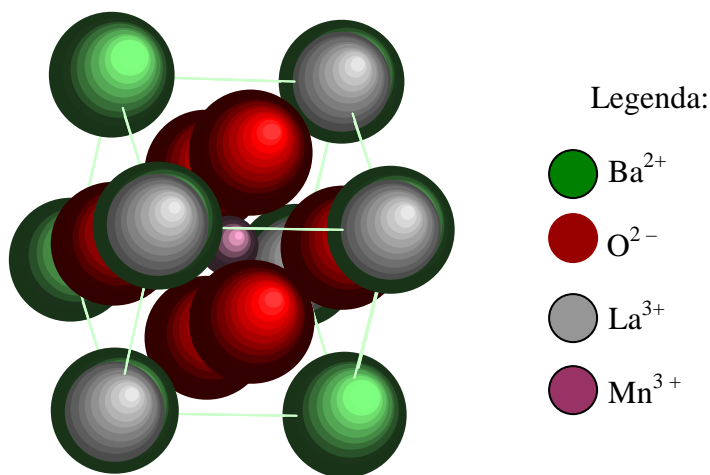


Figura 2 – Esquema da célula cristalina de $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$ (*perovskite*) obtido através do *software Carine Crystallography 3.1*©.

2.2 Interações magnéticas: Dupla troca, super troca

A grande maioria dos trabalhos sobre manganites, focou-se essencialmente na tentativa de descobrir a relação existente entre as propriedades magnéticas e o transporte de carga. O efeito da dupla troca foi proposto por Zener, em 1951 como forma de permitir que uma carga se mova na manganite através da geração de um estado de *spin* polarizado [8].

Em materiais isoladores de metais de transição magnéticos observa-se normalmente uma ordem de tipo antiferromagnético entre iões vizinhos, em que os *spins* estão colocados de forma antiparalela. A isto dá-se o nome de efeito de super troca. Este mecanismo envolve a transferência virtual de um electrão para uma orbital *d* do ião magnético. No caso das manganites, este efeito é devido a um acoplamento antiferromagnético entre iões Mn^{2+} vizinhos [9]. E encontra-se representado na Figura 3:

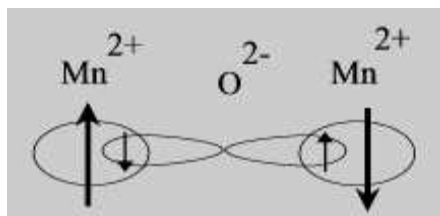


Figura 3 – Efeito de super troca nas manganites[9].

Quando se retira um electrão ao ião Mn^{3+} obtém-se uma configuração Mn^{4+} . A proporção entre iões $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ é fundamental para promover uma transferência de carga entre os iões Mn^{3+} e os iões Mn^{4+} vizinhos, através do ião O^{2-} [9]. Este processo é chamado de dupla-troca indirecta e encontra-se representado na Figura 4.

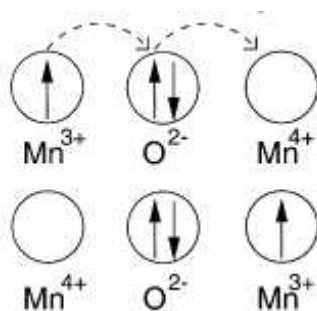


Figura 4 – Efeito de dupla troca indirecta[9].

A concentração de iões Mn^{4+} é determinada sobretudo pela concentração de iões dopantes. Deste modo nos compostos estequiométricos $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ a concentração de Mn^{4+} é x e de Mn^{3+} é $1-x$.

2.3 Magnetoresistência

A magnetoresistência é uma propriedade eléctrica dos materiais. A sua resistência eléctrica é alterada quando lhe é aplicado um campo magnético externo. A magnetoresistência é normalmente, anisotrópica pois a sua magnitude depende do ângulo entre a direcção do campo magnético e a direcção do fluxo de corrente[10].

O decréscimo da resistividade atinge valores muito elevados para amostras de manganites, de aproximadamente 40% em manganites de lantânio, até várias ordens de grandeza noutras. Enquanto que para outros materiais ferromagnéticos, como por exemplo metais é inferior a 5 %, deste modo é chamada magnetoresistência colossal. [1].

3 Propriedades do Titanato de Bário

3.1 Estrutura cristalina

Os materiais ferroeléctricos possuem uma polarização eléctrica espontânea, que pode ser alterada e invertida para um estado de simetria equivalente através da aplicação de um campo eléctrico externo[6]. *Perovskites* ferroeléctricas do tipo ABO_3 têm uma enorme importância a nível tecnológico devido ao forte acoplamento da sua polarização com campos eléctricos. Esta facilidade na variação da direcção da sua polarização aquando a aplicação de um campo eléctrico faz com que sejam extremamente úteis na indústria de memórias não – voláteis. E por outro lado e devido à sua sensibilidade a deformações e pressões externas são comumente usadas em sistemas micro – electromecânicos. O número de aplicações destes materiais pode aumentar muito se a polarização for acoplada a um campo magnético. [6].

A ferroelectricidade presente no titanato de bário – $BaTiO_3$ (BTO) deve-se ao facto de os iões de titânio estarem centrados numa estrutura de simetria baseada na *perovskite* cúbica.

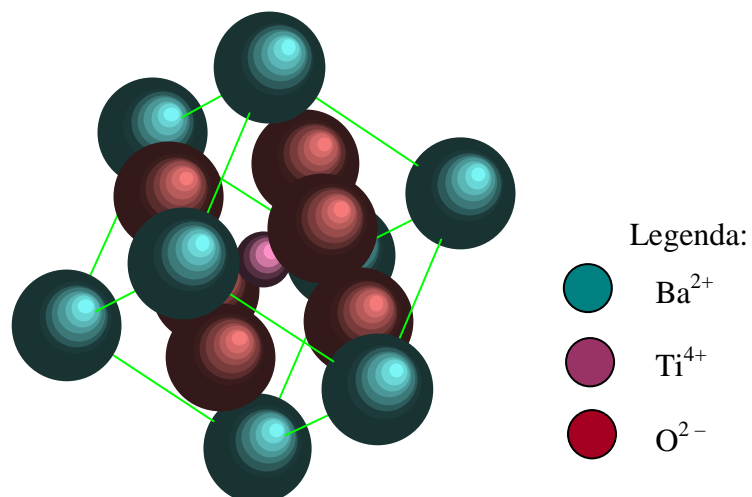


Figura 5 – Esquema da célula cristalina da *perovskite* BaTiO_3 , obtida através do *software Carine Crystallography 3.1* ©.

3.2 Propriedades ferroelétricas

A estrutura do BTO depende da temperatura. Quando está acima da sua temperatura de Curie (120°C), possui uma estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (*perovskite*), com uma constante de rede de aproximadamente 4 \AA . Abaixo desta temperatura, torna-se tetragonal, do grupo espacial P4mm , e os valores da constante de rede são $a=b=3.992 \text{ \AA}$ e $c=4.036 \text{ \AA}$ [11]. Na Figura 6 encontram-se representadas as diferentes alterações estruturais que surgem no BTO com a diminuição da temperatura.

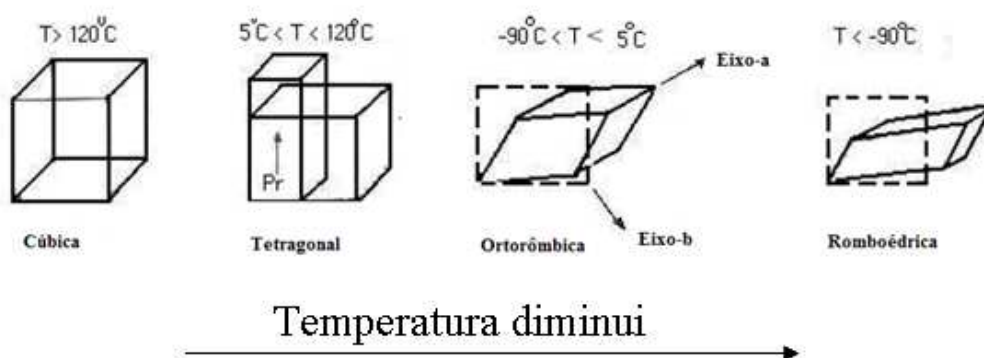


Figura 6 – Alterações estruturais no BTO [12].

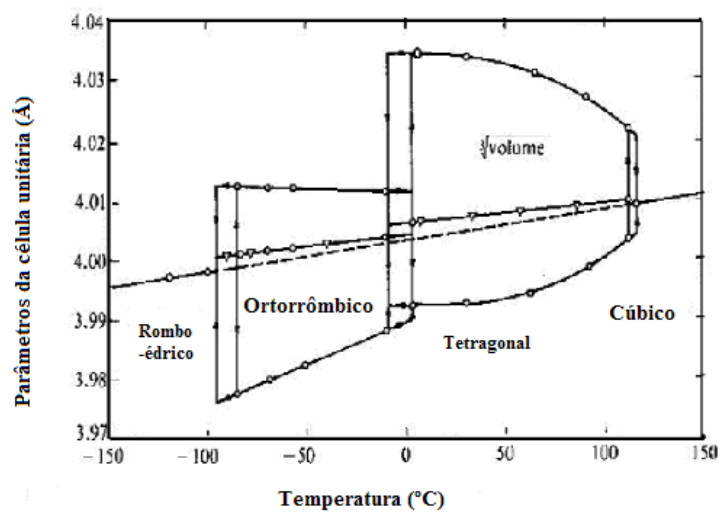


Figura 7 – Parâmetros de rede da estrutura do BTO em função da temperatura [12].

Na Figura 7 encontra-se apresentado um gráfico com a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura do BTO.

Como para temperaturas superiores à temperatura de Curie, o BTO é um cristal com simetria cúbica e isotrópico, o valor da constante dielétrica é igual em qualquer direcção cristalográfica. Abaixo desta temperatura é anisotrópico, o que implica que tenha diferentes valores da constante eléctrica para medições em diferentes direcções cristalográficas.

A estrutura cúbica não apresenta propriedades ferroeléctricas pelo que não é tão utilizada em aplicações como dielétrico devido ao baixo valor da sua constante dielétrica[12]. A relação que existe entre a constante eléctrica e a temperatura do BTO está apresentada na Figura 8.

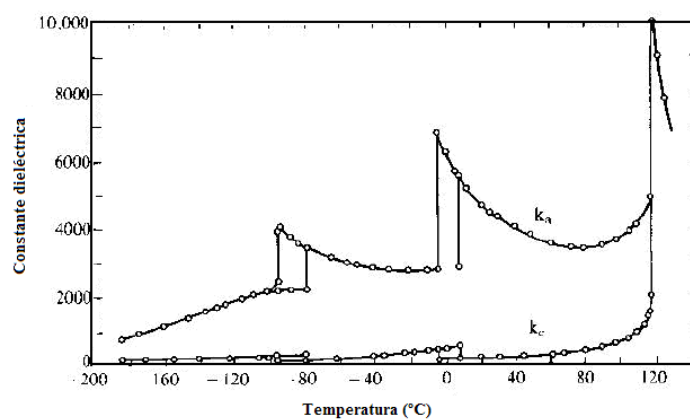


Figura 8 – Constante dielétrica do BTO em função da temperatura [12].

4 Propriedades magnéticas dos materiais

4.1 Ferromagnetismo

O mecanismo de magnetização espontânea foi explicado por P. Weiss em 1907[13]. Num material ferromagnético, existe um alinhamento dos momentos magnéticos (*spins*) como se estivesse presente um campo magnético permanente, a que ele deu o nome de campo molecular. Os *spins* vizinhos paralelos uns aos outros são alinhados na direcção desse campo. Weiss considerou que um campo molecular pode ser criado no lugar de um *spin* através da interacção dos *spins* vizinhos, assumindo assim que a intensidade do campo molecular é proporcional à magnetização do material[13].

4.2 Anti-ferromagnetismo

É definido pelo alinhamento anti – paralelo dos *spins* vizinhos de modo a anular o seu momento magnético. Deste modo um anti – ferromagneto não produz magnetização global espontânea e apresenta um fraco magnetismo. Quando é aplicado um campo magnético externo paralelamente ao eixo do *spin*, os *spins* paralelos e anti – paralelos mantêm a sua ordem. A susceptibilidade neste caso é menor do que para um paramagneto normal. À medida que a temperatura aumenta, esta organização dos *spins* tende a desaparecer pelo que aumenta a susceptibilidade magnética no material. Acima da temperatura crítica, os *spins* deixam de se orientar desta maneira pelo que a dependência da temperatura com a susceptibilidade se assemelha a um paramagneto[13].

5 Filmes finos

5.1 O que são?

Filmes finos são camadas finas cuja espessura é inferior a um micrómetro. São a base dos dispositivos e circuitos integrados. Estes podem ser condutores, semicondutores ou isoladores e até supercondutores. Através dos métodos de crescimento ou deposição é possível controlar a espessura, a estrutura cristalina e a composição química dos filmes. É frequente que as propriedades de um material na forma de filme fino difiram das propriedades do material na sua forma maciça, devido a efeitos associados à espessura e ao substrato. O substrato em que o filme é depositado pode influenciar de forma radical a estrutura cristalina do filme devido às tensões mecânicas que aparecem na interface. São usualmente depositados sobre substratos monocristalinos com simetrias que permitam o controlo do crescimento dos filmes. Se o

crescimento do filme for orientado e com a mesma organização que o plano do substrato (“átomo sobre átomo”) este crescimento é chamado crescimento epitaxial[14].

Os filmes finos têm aplicações tecnológicas de extrema importância em diversas áreas tais como a electrónica e a óptica. Filmes magnéticos e ópticos são utilizados no armazenamento de informação, revestimentos anti – estáticos e revestimentos de superfícies[15]. A utilização de filmes finos tem várias vantagens como a possibilidade de construir estruturas diferentes das conhecidas e a diminuição das dimensões de componentes tanto electrónicos como ópticos.

Para estruturas da forma *perovskite*, quando estas crescem na superfície de outras estruturas os octaedros podem deformar-se de duas formas distintas:

- O octaedro ao rodar em torno do eixo perpendicular ou paralelo à interface do filme – substrato vai fazer com que os parâmetros do filme coincidam com os da rede do substrato (Figura 9 b e c)

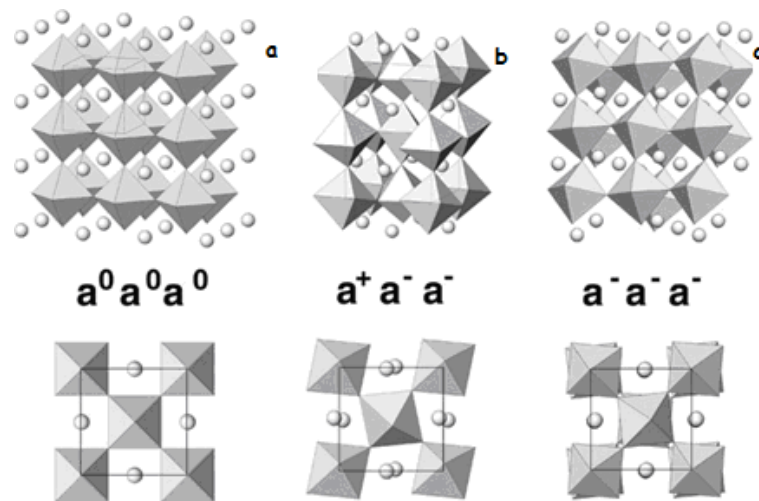


Figura 9 – Representação da estrutura *perovskite*, com as alterações causadas pela rotação do octaedro [14].

- O octaedro vai alongar-se de forma perpendicular com a interface filme – octaedro, ou é comprimido de forma paralela à normal do filme de tal modo que a rede se expande, como indicado na Figura 10.

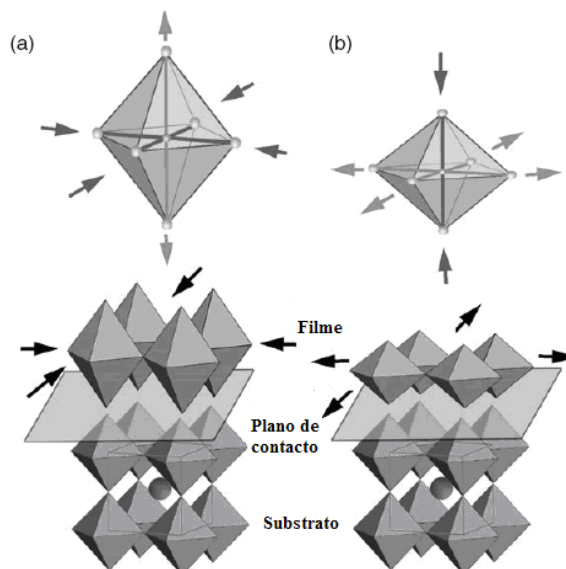


Figura 10 – Representação da deformação sofrida pelo octaedro num filme fino. (a) Caso em que o parâmetro de rede do filme é menor; (b) Caso em que o parâmetro de rede do filme é maior [14].

5.2 Filmes finos de multicamadas

O acoplamento magneto – eléctrico entre propriedades magnéticas e eléctricas apresenta valores de graus de liberdade muito promissores para aplicações tecnológicas. Duas dessas aplicações e talvez as mais promissoras são sensores de campo magnético, que podem vir a substituir dispositivos de interferência quântica de supercondutores de baixa temperatura e dispositivos de escrita e leitura de memórias magnéticas. Para que isto seja possível é necessário que haja mudanças contínuas e reversíveis na magnetização destes materiais assim como na polarização eléctrica[7]. Isto é geralmente observado, contudo, as constantes de acoplamento obtidas não são suficientes para aplicações de armazenamento de dados, onde o mais difícil de estudar é a resposta magnética aquando da aplicação de um campo eléctrico. Os autores de [7] fizeram um estudo deste acoplamento em amostras de filmes de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ crescidos sobre substratos de BaTiO_3 , onde se verificou que quando é aplicado um campo eléctrico isto faz com que a estrutura dos domínios ferroeléctricos do substrato se altere. Esta deformação é transferida para o filme de tal forma que a sua estrutura magnética é alterada.

5.3 Técnicas de deposição

As técnicas de deposição dos filmes finos podem ser divididas em três grupos fundamentais: deposição física, deposição química e deposição a partir de líquidos.

Os métodos de deposição física são essencialmente métodos que necessitam de um ambiente de alto vácuo. Alguns exemplos desses métodos são: evaporação em vácuo, deposição de

feixe de iões, evaporação reactiva, epitaxia de feixe molecular – *molecular beam epitaxy* (MBE), pulverização catódica, mais vulgarmente conhecido como *sputtering*.

O método mais conhecido na deposição de filmes a partir de líquidos é o método de *spin-coating*, este é um método rápido, prático e de baixo custo.

São vários os métodos químicos utilizados hoje em dia, deposição de vapor químico por realce do plasma, crescimento térmico, deposição de vapor químico (CVD - *Chemical Vapor Deposition*), deposição de vapor químico por laser e deposição de vapor fotoquímico.

Os métodos químicos em oposição aos métodos físicos que envolvem a evaporação ou ejeção de materiais, envolvem apenas uma reacção química definitiva. Estes métodos são mais simples e mais económicos e são usados para produção de filmes em grandes áreas e grandes quantidades[15].

5.4 *Sputtering*

Quando um alvo é bombardeado por iões, o impacto do ião pode provocar colisões entre os átomos presentes no alvo, podendo mesmo levar à ejeção de alguns. A este fenómeno dá-se o nome de *sputtering* (pulverização catódica).

Para que seja possível controlar a pressão para a qual ocorre a descarga eléctrica, este processo é efectuado num ambiente de vácuo.

Para a formação do plasma utiliza-se um gás inerte de modo a evitar reacções químicas entre as partículas incidentes e o material. O gás mais utilizado neste processo é o argón devido à relação custo – eficiência do processo de *sputtering*. Depois de criado o plasma, o campo eléctrico aplicado atrai os iões positivos do plasma dando origem à pulverização da superfície do alvo[16].

Na Figura 11 está representado um esquema da câmara de deposição de *sputtering*.

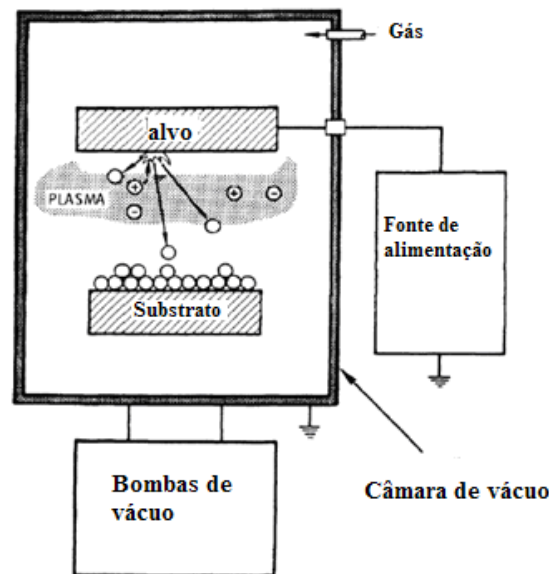


Figura 11 – Esquema representativo da câmara utilizada na deposição de filmes finos pelo método *sputtering*[16].

5.4.1 Ionização e Formação do Plasma

Quando é aplicado um campo eléctrico no alvo cria-se uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo. Esta diferença de potencial vai fazer com que os electrões existentes no cátodo e no interior da câmara de vácuo sejam transportados do cátodo para o ânodo. Os electrões colidem com os átomos de árgon, ionizando-os, dando assim origem a iões positivos e a outros electrões que vão contribuir para a produção de mais iões e electrões [17]. Este processo só é possível se a energia dos electrões for superior à energia de ionização dos átomos do gás.

Se for aplicado um potencial negativo ao alvo, os iões positivos vão bombardear a superfície do alvo fazendo com que o material seja ejectado e dando origem aos electrões secundários. Deste modo forma-se um plasma.

5.4.2 *Sputtering* com Magnetrão

Os electrões apresentam um movimento orbital em volta das linhas de campo quando são sujeitos a um campo magnético e quando esse campo é sobreposto transversalmente por um campo eléctrico, os electrões são confinados num movimento helicoidal aumentando a eficiência do processo. Num magnetrão, em que existe um ou mais magnetes permanentes junto ao alvo, os electrões primários e secundários são obrigados a permanecer numa zona perto do alvo devido as linhas do campo magnético, evitando deste modo que os mesmos atinjam o substrato o que teria

efeitos nocivos no crescimento do filme[18]. Isto pode ser compreendido através do esquema da Figura 12.

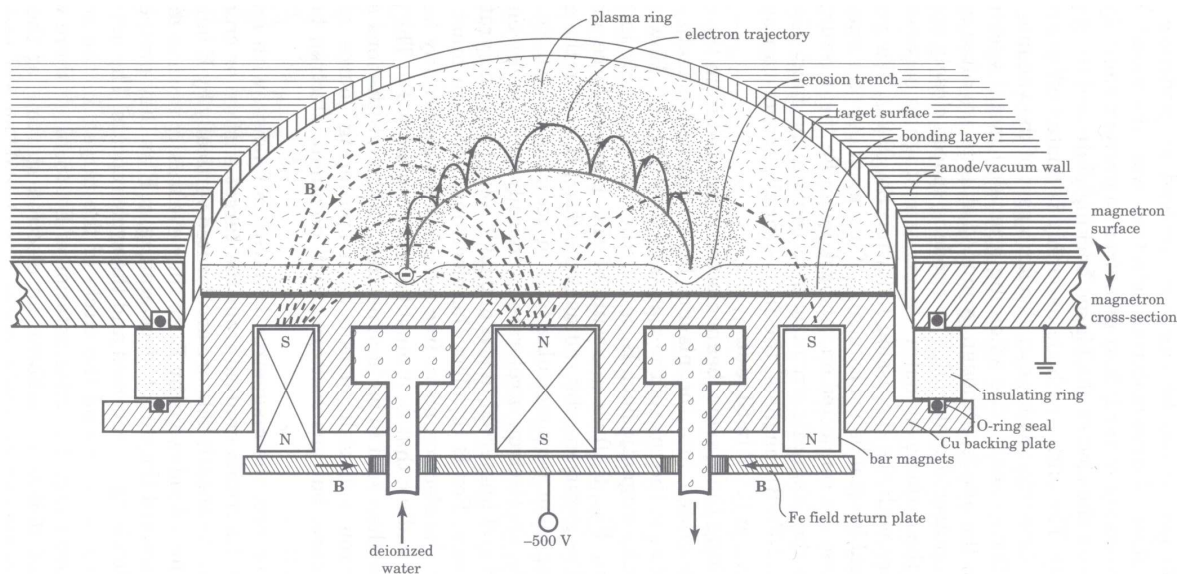


Figura 12 – Esquema representativo de *sputtering* com magnetron[19].

5.4.3 Rádio Frequência

No sistema de *sputtering* descrito anteriormente só é possível utilizar alvos condutores. A pulverização de alvos isoladores obriga a utilização de rádio – frequência, de valor igual a 13,56 MHz, porque a descarga eléctrica em tensão contínua não pode ser sustentada devido à acumulação imediata de cargas à superfície. Num sistema de RF *sputtering*, tal não acontece sendo assim possível depositar materiais isoladores, visto que estes vão ser acoplados capacitivamente a uma fonte de rádio frequência. Este fenómeno foi observado por Robertson e Clapp em 1933.

O alvo isolador é colocado em frente do plasma e por trás encontra-se um bloco condutor ao qual é aplicado um potencial de alta-frequência medido em relação ao plasma. A energia é transferida para o plasma pela corrente de deslocamento através do material isolador, deste modo pode ocorrer *sputtering*. [18].

5.4.4 Vantagens e inconvenientes:

O *sputtering* com magnetron surgiu de forma a complementar algumas técnicas de vácuo, como evaporação térmica e evaporação por feixe de electrões. Uma das desvantagens da utilização destas técnicas é que os compostos podem dissociar-se nos seus constituintes químicos devido à utilização de pressões de evaporação baixas. Com a utilização do *sputtering* por magnetron tal não se verifica. Este apresenta inúmeras vantagens face às técnicas referidas: elevadas taxas de

deposição, facilidade em pulverizar qualquer metal, liga ou composto, produz filmes com elevada pureza, elevada aderência dos filmes, excelente revestimento das superfícies dos substratos, capacidade para revestir substratos sensíveis a temperaturas elevadas, facilidade de automação; e excelente uniformidade em substratos de área elevada [18].

Contudo, apresenta alguns inconvenientes: dois dos principais inconvenientes são o efeito de *resputtering*, tal como a utilização de gases reactivos nomeadamente oxigénio[20].

5.5 Sistema La-Ba-Mn-O

As manganites LBMO apresentam uma temperatura de Curie (T_c) mais elevada para níveis de dopagem mais baixos, ao contrário do que se passa com as manganites de lantânio e estrôncio, e, lantânio e cálcio. Através da deposição de um filme de LBMO sobre um substrato de SrTiO_3 – titanato de estrôncio (STO) com corte de superfície (1 0 0) é possível observar que para concentrações de bário inferiores a 0,2, os filmes apresentam uma força de tensão, enquanto para valores da ordem de 0,3 e 0,33 apresentam uma força de compressão. A força de tensão tem um papel importante na Temperatura de Curie do sistema La-Ba-Mn-O [21]. Na Figura 13 encontra-se apresentado um diagrama da variação da temperatura de Curie em função da espessura dos filmes de LBMO depositados sobre STO.

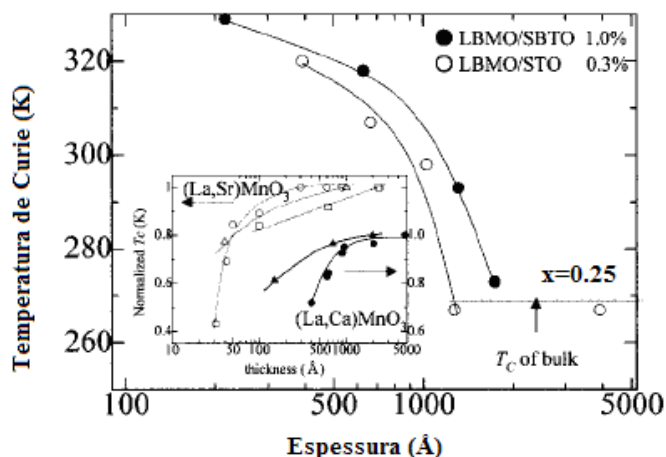


Figura 13 – Variação da temperatura de Curie em função da espessura da amostra para os filmes de LaBaMnO_3 depositados sobre SrTiO_3 [21].

O diagrama de fases que se apresenta na Figura 14 é para filmes finos de LBMO. Na região a sombreado está indicado o estado ferromagnético e metálico de filmes com uma espessura de 20 nm . Encontra-se também representada para comparação a temperatura de Curie de LBMO em cerâmica maciça (*bulks*). É possível verificar ainda a desadaptação da rede do filme fino, do *bulk* e do STO para diferentes níveis de dopagem. Através deste diagrama e do diagrama anterior verifica-

se que o papel da tensão induzida pelo substrato faz variar a temperatura de Curie comparativamente à temperatura do *bulk*[22].

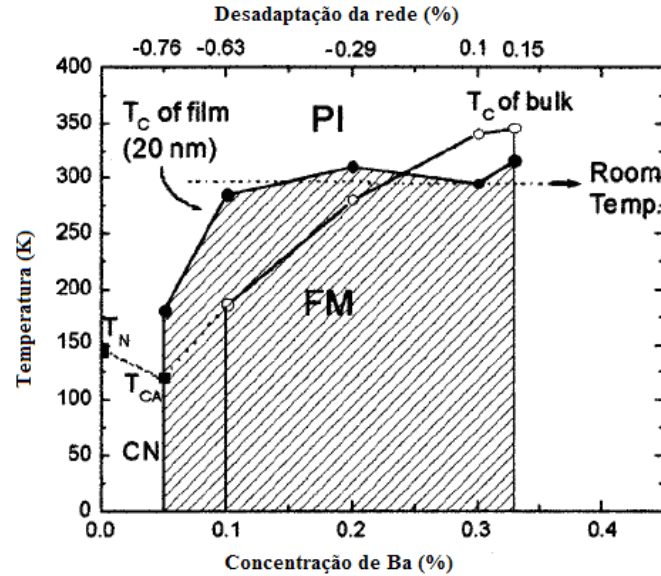


Figura 14 – Diagrama de fases de filmes finos de LBMO com espessura de 20 nm[22].

6 Técnicas de caracterização

6.1 Estrutural

6.1.1 Difracção de raios X

A difracção de raios X é uma ferramenta de análise estrutural não destrutiva que nos permite estudar estruturas atômicas, dado que a separação entre átomos da rede cristalina é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda. Podem ser obtidas informações como fase cristalina, dimensões dos grãos, texturas, tensões internas, etc.

No entanto algumas propriedades das amostras não podem ser obtidas de uma maneira tão precisa como outras pelo que deverão ser utilizadas outras técnicas conjuntamente com esta. Para descrever este fenómeno é utilizada a lei de Bragg [23]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

onde n é a ordem de difracção, λ o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} a separação entre planos cristalinos e θ o ângulo de Bragg.

Na Figura 15 está representado um esquema que representa a condição de difracção de Bragg.

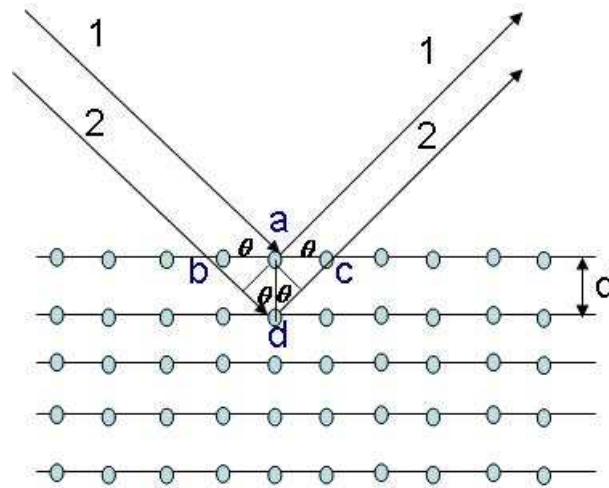


Figura 15 – Condição de difracção de Bragg numa família de planos espaçados por uma distância d .

Uma breve descrição dos fenómenos microscópicos da difracção de raios X é a seguinte: Um electrão presente num campo electromagnético alternado oscila com a mesma frequência do campo. Quando um feixe de raios X atinge um átomo, os electrões que se encontram em torno do átomo começam a oscilar com a mesma frequência que o feixe. Deste modo vai haver interferência destrutiva em quase todas as direcções, isto é, a combinação das ondas não está em fase. No entanto, os átomos de um cristal estão arrançados segundo um padrão regular e em algumas direcções muito restritas vai aparecer interferência construtiva do feixe de raio X difractado. Sendo assim, as ondas estão em fase, situação que ocorre em várias direcções. Estas relacionam-se directamente com a existência dos planos paralelos dentro do cristal originando a fórmula de Bragg. A orientação e o espaço interplanar destes planos são definidas pelos índices de Miller, h , k e l , sendo estes números inteiros. Um conjunto de planos com índice h , k e l corta o eixo – a da célula unitária em secções $1/h$, o eixo – b em $1/k$ e o eixo – c em $1/l$. Um índice de valor zero significa que os planos são paralelos ao eixo correspondente. Deste modo identifica-se qual orientação dos planos que difractam a um dado ângulo θ e assim no caso de filmes finos pode saber-se qual a direcção preferencial de crescimento do material em estudo[24].

A análise de textura é uma técnica de difracção que determina a distribuição da orientação dos cristais. Em alguns materiais policristalinos sólidos, a orientação dos cristais não é, normalmente, distribuída aleatoriamente. O que acontece na maioria dos materiais é que ocorre uma orientação preferencial dos cristais, a isto é dado o nome de textura. O conhecimento da

textura do material é um factor importante na compreensão do comportamento mecânico, físico ou químico desse mesmo material.

Na análise de difracção de raios X, a textura é determinada a partir de um conjunto de figuras de pólos[25].

Na Figura 16 encontra-se representado um esquema do modo de obtenção das figuras de pólos para a análise das texturas das amostras.

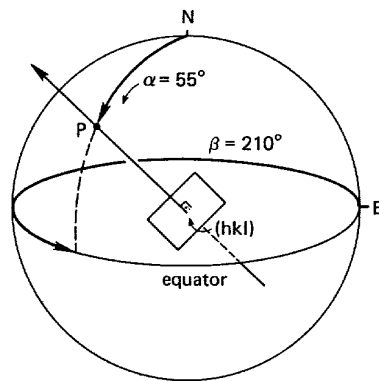


Figura 16 – Esquema de detecção das figuras de pólos para análise de texturas[24].

Através da medida de reflectividade das amostras em volta do ângulo crítico, é possível obter importantes parâmetros característicos, tais como espessura, rugosidades e efeitos de difusão entre as camadas[26].

6.2 Microscopia

6.2.1 Microscopia de força atómica

A microscopia de força atómica, do inglês *Atomic Force microscopy* (AFM) é uma microscopia de varrimento de sonda com alta resolução, possuindo resoluções na escala nanométrica. A informação é retirada da amostra, passando uma ponta fina e afiada em contacto com a amostra ou a uma distância muito próxima desta. É colocada na extremidade livre de uma viga (*cantiléver*) com comprimento entre 100 e 200 μm . Um feixe de *laser* é apontado sobre a ponta, e um fotodetector recebe a informação da orientação, devida à deformação da viga[27].

Diferentes forças magnéticas ou eléctricas vão atrair a ponta ou repelir a ponta, sendo estes desvios registados e processados através de um programa de computador de tratamento de imagem. Obtém-se deste modo, uma representação topográfica da amostra. O microscópio de força atómica permite obter propriedades características dos materiais que qualquer outra forma de microscopia não permite [27].

6.2.2 Microscopia de força piezoresistiva

A microscopia de força piezoresistiva, do inglês, – *Piezoresponse force microscopy* (PFM) é um tipo de microscopia que mede a resposta mecânica à superfície de uma amostra aquando a aplicação de uma tensão eléctrica através de uma ponta de AFM [28]. Quando é aplicada uma tensão na superfície da amostra, sendo esta piezoelétrica, esta ou expande ou se contrai como esquematizado na figura seguinte:

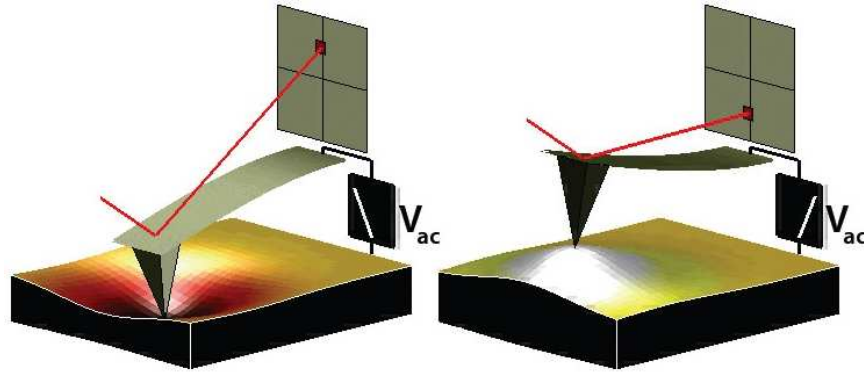


Figura 17 – Contracção ou expansão da amostra aquando da aplicação de uma tensão [28].

Quando a ponta está em contacto com a superfície é detectada uma resposta piezoelétrica, com a deformação. Para domínios c^- , a aplicação de uma ponta com inclinação positiva resulta na expansão da amostra e as oscilações estão em fase com a tensão da ponta, $\varphi=0^\circ$. Para domínios c^+ , a resposta é oposta e $\varphi=180^\circ$ [28].

A relação entre a força e o campo eléctrico aplicado em materiais piezoelétricos é descrito como um tensor de terceira ordem. A componente mais importante deste tensor para o PFM é a d_{33} uma vez que move directamente na direcção vertical da viga [28].

A corrente aplicada na ponta é:

$$V_{ponta} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t) \quad (2)$$

O que provoca uma força piezoelétrica no material que faz com que a viga sofra um deslocamento, devido ao efeito piezoelétrico.

$$Z = Z_{dc} + A(\omega, V_{ac}, V_{dc}) \cos(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

Quando a corrente é conduzida a uma frequência abaixo da frequência de ressonância da viga, a expressão anterior tem-se como:

$$Z = d_{33} V_{dc} + d_{33} V_{ac} \cos(\omega t + \varphi) \quad (4)$$

Em princípio, d_{33} depende do estado de polarização do material. Através desta equação e pela análise da Figura 17 percebe-se que a oscilação é uma média da magnitude de d_{33} e a fase é sensível à direcção de polarização da amostra [28].

No caso de materiais ferroelétricos, a resposta piezoelétrica apresenta os característicos ciclos histeréticos. Isto encontra-se representado na Figura 18.

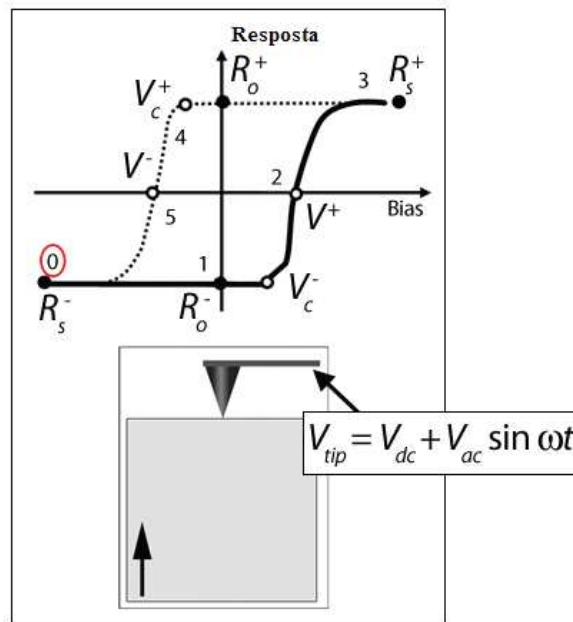


Figura 18 – Diagrama do ciclo histerético obtido por AFM para materiais ferroelétricos [28].

6.3 Caracterização eléctrica

6.3.1 Método das quatro pontas de geometria linear

O método das quatro pontas é o método mais utilizado para medir a resistividade de materiais. Esta técnica é uma técnica bastante simples e que como o próprio nome indica, consiste na utilização de quatro pontas igualmente espaçadas que são colocadas na superfície do material. Duas destas pontas, as que se encontram do lado exterior, são usadas para injectar corrente na amostra enquanto que as outras duas são utilizadas para medir a diferença de potencial. Na realização deste trabalho este é o método usado para medir a magnetoresistência dos filmes preparados [29]. Na Figura 19 está representado um esquema do funcionamento desse método.

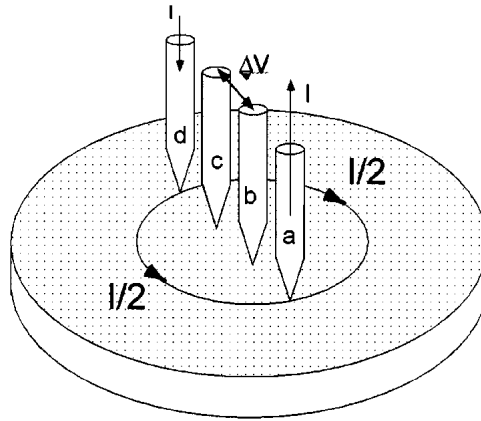


Figura 19 – Esquema representativo do método das quatro pontas [29].

Sabendo que a relação entre a resistividade, a tensão e a corrente presentes na amostra é dada por [30]:

$$\rho = \frac{V}{I} e \frac{\pi}{\ln 2} F \quad (5)$$

Onde:

ρ = Resistividade do filme ($\Omega.m$);

V = Tensão medida (V);

I = Corrente injectada (A)

e = Espessura da amostra (m)

F = factor de correcção baseado na geometria dos contactos eléctricos na amostra. Quando a espessura é muito inferior à distância entre os contactos eléctricos e estes estão afastados das fronteiras da amostra, o factor de correcção é praticamente igual à unidade.

6.4 Caracterização magnética

6.4.1 Magnetómetro de amostra vibrante

O magnetómetro de amostra vibrante, do inglês, *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) é um instrumento de medida da magnetização das amostras em função da temperatura ou do campo magnético. Este método de medida é considerado muito versátil e fiável pelo que é muito utilizado hoje em dia.

As componentes principais do VSM são: o mecanismo mecânico que faz vibrar a amostra e um conjunto de bobinas que detectam o sinal magnético proveniente da amostra [31]. Na região em que a amostra oscila, existe um campo magnético homogéneo induzido por uma bobina supercondutora, cujo campo máximo é 10 Tesla no sistema utilizado. O mecanismo utilizado no VSM para fazer vibrar a amostra é um mecanismo mecânico [31]. A oscilação do momento

magnético da amostra vai fazer com que o fluxo do campo magnético varie nas bobinas e de acordo com a lei de Faraday é induzida uma força electromotriz nas bobinas que é proporcional ao momento magnético da amostra. Na Figura 20 encontra-se um esquema representativo do funcionamento do VSM.

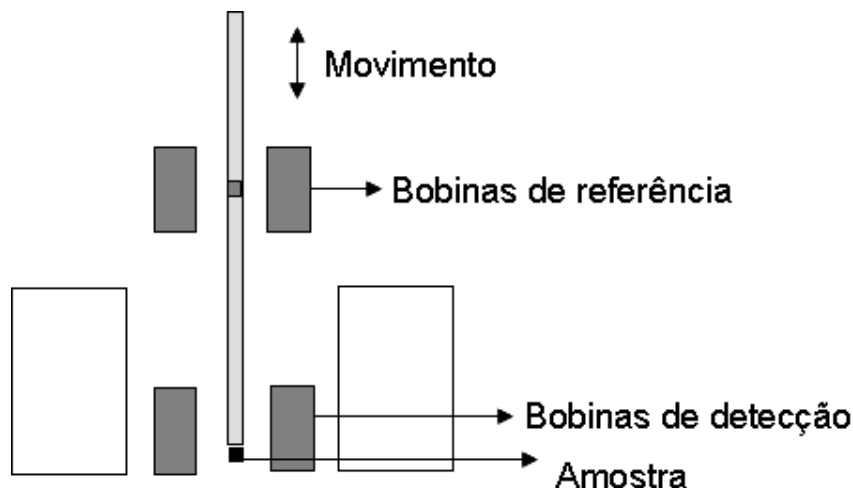


Figura 20 – Esquema de funcionamento das bobinas sensoras no VSM.

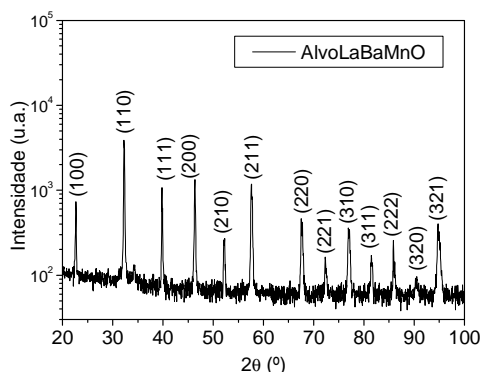
7 Procedimento experimental

7.1 Preparação das amostras

7.1.1 Alvos

Para a deposição dos filmes finos foram adquiridos dois alvos comercialmente, um alvo de LaBaMnO_3 , com uma composição de 67% de La (Lantânio) e 33% de Ba (Bário) e um alvo de BaTiO_3 .

a)



b)

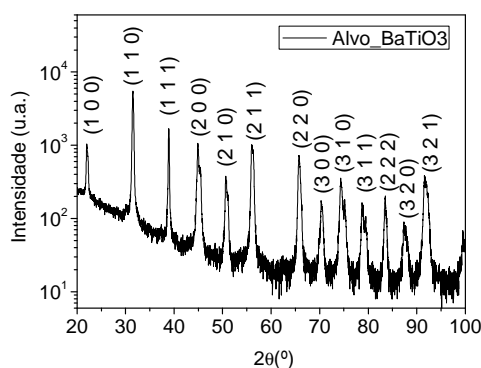


Figura 21 – Difratogramas dos alvos utilizados na deposição dos filmes finos. a) LBMO, b) BTO.

Tabela 1 – Posições dos máximos de difracção nos alvos.

a) LBMO		b) BTO	
(h k l)	2 θ (°)	(h k l)	2 θ (°)
(1 0 0)	22,66	(1 0 0)	22,25
(1 1 0)	32,26	(1 1 0)	31,67
(1 1 1)	39,80	(1 1 1)	39,05
(2 0 0)	46,32	(2 0 0)	45,40
(2 1 0)	52,09	(2 1 0)	51,12
(2 1 1)	57,54	(2 1 1)	56,42
(2 2 0)	67,47	(2 2 0)	66,15
(2 2 1)	72,28	(3 0 0)	70,74
(3 1 0)	76,90	(3 1 0)	75,21
(3 1 1)	81,35	(3 1 1)	79,58
(2 2 2)	85,82	(2 2 0)	83,89
(3 2 0)	90,51	(3 2 0)	88,17
(3 2 1)	94,61	(3 2 1)	92,94

7.1.2 Substratos

Para determinar as condições de deposição da LBMO sobre o BTO realizaram-se estudos prévios em que estes dois materiais foram depositados sobre quatro diferentes substratos, os quais foram escolhidos tendo em consideração vários factores, nomeadamente, os parâmetros de rede e a estrutura cristalina.

Os filmes multicamada foram depositados sobre os diferentes substratos com a configuração da Figura 22.



Figura 22 – Esquema dos filmes de multicamada.

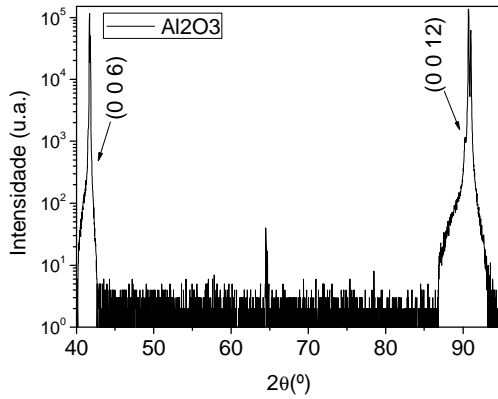
Como a estrutura dos substratos utilizados afecta directamente as propriedades dos filmes, procura-se que o filme cresça de um modo epitaxial. Então é necessário que a diferença entre o parâmetro de rede do filme e do substrato seja o mais pequeno possível, que o substrato tenha estabilidade térmica e química e que suporte temperaturas e as pressões dos gases usados durante a deposição.

Estão representados na Tabela 2 os substratos escolhidos para análise assim como as suas principais características:

Tabela 2 – Substratos utilizados na deposição dos filmes.

Substrato	Nome	Grupo espacial de simetria	Sistema Cristalográfico	Célula unitária			Corte Superfície
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	
MgO	Óxido de Magnésio	Fm-3m	Cúbico	4.212			(100)
Al ₂ O ₃	Safira	R-3c	Hexagonal	4.759	12.992		(0001)

a)



b)

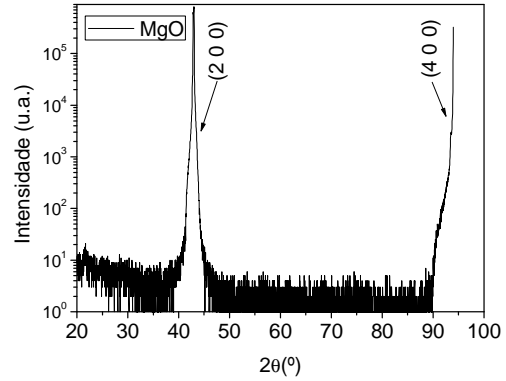


Figura 23 – Difractogramas dos substratos utilizados na deposição dos filmes. a) Al₂O₃, b) MgO.

Tabela 3 – Posições dos máximos de difracção dos substatos.

a) Al ₂ O ₃		b) MgO	
(h k l)	2θ (°)	(h k l)	2θ (°)
(0 0 6)	41,68	(2 0 0)	42,91
(0 0 12)	90,74	(4 0 0)	94,03

Antes de começar a deposição dos filmes sobre os substratos é necessário que estes sejam limpos durante 15 minutos em banho ultrasónico de acetona seguido de mais 15 minutos em ethanol. Após a limpeza dos substratos estar completa, estes são fixos no aquecedor com a ajuda de tinta de prata, para melhorar o contacto térmico. O porta amostras é então colocado dentro da câmara de deposição, depois disso é necessário um ambiente de alto vácuo. Isso é possível graças ao auxílio de um sistema de vácuo incorporado no sistema de *sputtering*. Deste modo é criado vácuo com o auxílio de uma bomba rotativa, até se atingir uma pressão inferior a 10⁻² mbar.

Quando esta pressão é atingida, utiliza-se a bomba turbomolecular até atingir uma pressão de aproximadamente 5×10^{-8} mbar. Depois desta pressão ser atingida, a amostra é aquecida em vácuo. Após a desgasificação da pasta de prata, introduz-se Árgon dentro da câmara à temperatura de deposição até a uma pressão de valor 5×10^{-3} mbar e aplica-se um campo eléctrico de modo a criar um plasma.

É utilizado um termopar na leitura da temperatura do porta amostras na câmara de deposição. Na figura seguintes encontra-se um esquema da vista superior da máscara utilizada na deposição destas amostras.

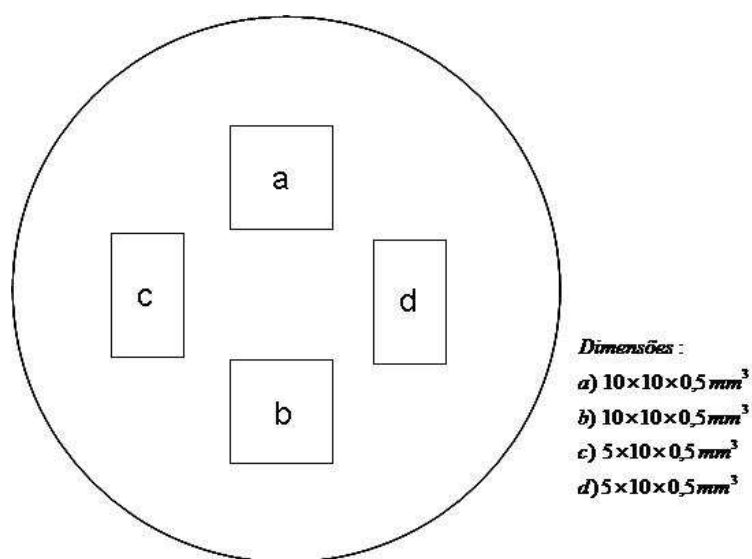


Figura 24 – Esquema do porta amostras utilizado na deposição dos filmes finos.

Para cada série de filmes finos que foi depositada para este trabalho foram utilizadas diferentes condições de deposição. De modo a determinar quais as melhores condições de deposição para melhorar a qualidade dos filmes para que estes possam ser utilizados em aplicações de cariz científico e tecnológico.

Tabela 4 – Condições de deposição utilizadas para filmes de uma camada.

Série	Tempo de deposição (minutos)	Pressão Parcial de Árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Pressão parcial de Oxigénio $\times 10^{-3}$ (mbar)	Temperatura do substrato ($^{\circ}\text{C}$)
BT1	40	5,2	0,5	630
BT2	60	5,0	0,5	630
BT3	60	5,0	1,0	705
LBM7	40	5,0	1,0	705

Tabela 5 – Condições de deposição para filmes multicamada.

Série	Camada (1ª) (2ª) (3ª)	Tempo de deposição (minutos)	Espessura (nm)	Pressão Parcial de Árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Pressão parcial de Oxigénio $\times 10^{-3}$ (mbar)	Temperatura do substrato (° C)
LBMBT1	LBMO	3	3	5,0	1,0	705
	BTO	20	14			
	LBMO	90	63			
LBMBT2	LBMO	10	8*	5,0	1,5	655
	BTO	30	34*			
	LBMO	120	84*			
LBMBT3	LBMO	10	8*	5,0	1,5	730
	BTO	30	34*			
	LBMO	110	96*			
LBMBT4	LBMO	30	33*	6,0	0,5	655
	BTO	30	34*			
	LBMO	30	33*			

Os valores apresentados na Tabela 5 representados por um asterisco, são valores estimados através da calibração das medidas para cada camada de material depositada, os restantes valores foram obtidos utilizando a reflectometria das amostras.

7.2 Caracterização e análise de resultados

7.2.1 Análise por difracção de raios – X

Estas medidas foram realizadas para todas as amostras no laboratório central de análises da Universidade de Aveiro, com o apoio e colaboração da Doutora Rosário Soares, utilizando para isso o difractómetro *Philips X'Pert MRD®* com um colimador *Soller* de 0,04 rad que direcciona o feixe para uma fenda de anti-difusão entre 0,125° e 2°. Uma fonte de cobre é utilizada para produzir raios X e tem um comprimento de onda característico $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Foram também feitas medidas de difracção de raios – X com cada um dos substratos utilizados na deposição das várias amostras. Os resultados obtidos estão representados nas figuras seguintes:

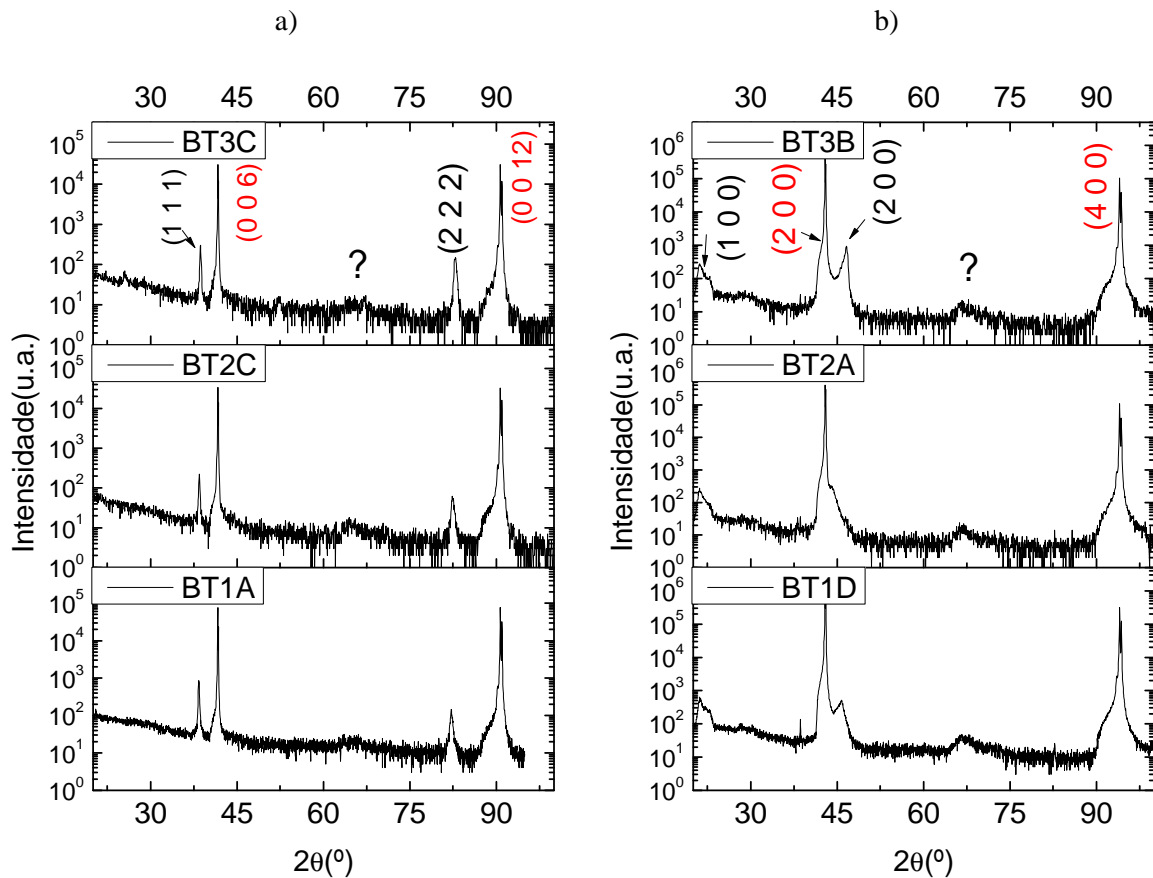


Figura 25 – Difractogramas de raios – X das amostras de BTO crescidas sobre substratos: a) Al_2O_3 , b) MgO . Os picos dos substratos encontram-se representados a vermelho.

Tabela 6 – Indexação dos planos para as amostras de BTO sobre o substrato Al_2O_3 .

	(h, k, l)	Valores medidos BT1A	Valores medidos BT2C	Valores medidos BT3C	Valores tabelados (bulks)
Filme	(1,1,1)	38,38	38,50	38,71	39,05
Substrato	(0,0,6)	41,74	41,78	41,80	41,68
Filme	(2,2,2)	82,18	82,47	82,82	83,89
Substrato	(0,0,12)	90,63	90,67	90,95	90,74
Parâmetros de rede (Å)		4,02	4,05	4,03	3,99

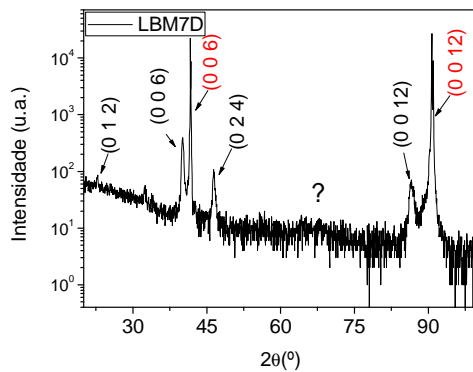
Tabela 7 – Indexação dos planos para as amostras de BTO sobre o substrato MgO.

	(h, k, l)	Valores medidos BT1D	Valores medidos BT2A	Valores medidos BT3B	Valores tabelados (<i>bulks</i>)
Filme	(1,0,0)	21,12	21,12	20,91	22,25
Substrato	(2,0,0)	42,27	42,97	42,97	42,91
Filme	(2,0,0)	45,81	46,44	46,69	45,40
Filme	(2,2,0)	66,37	66,37	66,61	66,15
Substrato	(4,0,0)	93,90	94,07	93,95	94,03
Parâmetros de rede (Å)		4,17	4,21	4,21	3,99

Os difractogramas obtidos para as amostras de BTO crescido sobre os substratos apresentados na Figura 25 permitem verificar a orientação de crescimento do filme. Para a deposição BTO/Al₂O₃ verifica-se que os picos (0 0 6) e (0 0 12) são picos do substrato enquanto os picos (1 1 1) e (2 2 2) são picos do filme. Os filmes apresentam um crescimento sob a família de índices $(h\ k\ l)$. Apesar das condições de deposição terem sido diferentes verifica-se uma semelhança nos picos apresentados.

Para a deposição BTO/MgO verifica-se a presença dos picos de índice (2 0 0) e (4 0 0) do substrato e dos picos de índice (1 0 0) (2 0 0) e (2 2 0), o primeiro e o terceiro pico pertencem a família de planos $(h\ 0\ 0)$ enquanto o segundo pico pertence a família $(h\ k\ 0)$. Os filmes apresentam um crescimento sob a orientação $(h\ 0\ 0)$.

a)



b)

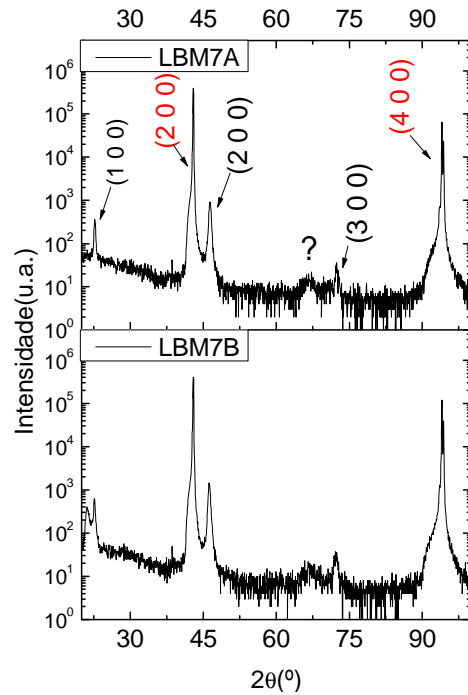


Figura 26 – Difractogramas de raios – X de manganites de bário sobre substratos: a) Al_2O_3 , b) MgO .

Os picos do substrato estão representados a vermelho.

Tabela 8 – Indexação dos planos para a amostra de LBMO sobre o substrato Al_2O_3 .

	(h, k, l)	Valores medidos LBM7D	Valores tabelados (bulks)
Filme	(0 1 2)	22,67	22,71
Filme	(0,0,6)	39,99	39,77
Substrato	(0,0,6)	41,67	41,68
Filme	(0,2,4)	46,58	46,39
Filme	(0,0,12)	86,39	85,73
Substrato	(0,0,12)	90,88	90,74
Parâmetros de rede (Å)		a= 4,89;c=13,04	a=5,52; c=13,59

Tabela 9 – Indexação dos planos para as amostras de LBMO sobre o substrato MgO .

	(h, k, l)	Valores medidos LBM7A	Valores medidos LBM7B	Valores tabelados (bulks)
Filme	(1,0,0)	22,71	22,81	22,38
Substrato	(2,0,0)	42,80	42,97	42,91
Filme	(2,0,0)	46,55	46,16	45,67
Filme	(2,2,0)	66,96	66,68	66,58
Filme	(3,0,0)	72,36	72,12	71,20
Substrato	(4,0,0)	94,25	94,07	94,03
Parâmetros de rede (Å)		a=3,91	a=3,90	a=3,97

Os difractogramas da Figura 26 são para as amostras de LBMO sobre os substratos. Para as amostras de LBMO/ Al_2O_3 verifica-se a existência de picos de índice (0 0 6) e (0 0 12) que pertencem ao substrato, enquanto que os picos com índices (0 1 2), (2 0 2), (0 2 4) e (4 0 4) pertencem ao filme. O filme cresce segundo a orientação da família (h 0 l).

Para os filmes LBMO/MgO verifica-se a presença de picos com índice (2 0 0) e (4 0 0) que como é possível verificar através do difractograma são os picos do substrato. Os picos de índice (1 0 0), (2 0 0), (2 2 0) e (3 0 0) pertencem a LBMO. O filme cresce segundo a direcção da família de planos (h 0 0).

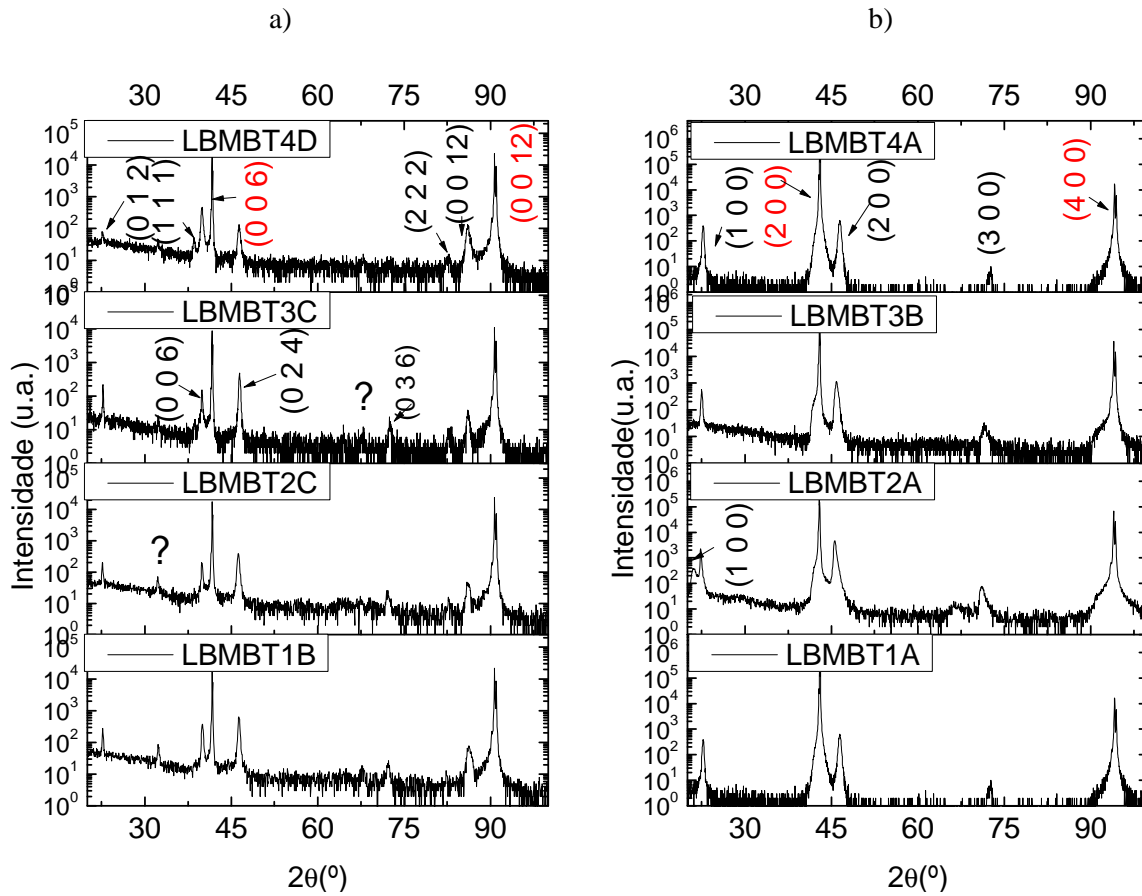


Figura 27 – Difractograma das amostras multicamadas sobre o substrato a) Al_2O_3 , b) MgO.

Os picos do substrato estão representados a vermelho.

Tabela 10 – Indexação dos planos para as amostras de LBMBT sobre o substrato Al_2O_3 .

	(h, k, l)	Valores medidos LBMBT1B	Valores medidos LBMBT2C	Valores medidos LBMBT3C	Valores medidos LBMBT4D	Valores tabelados (<i>bulk</i>)
LBM	(0,1,2)	22,64	22,64	22,78	22,68	22,71
BTO	(1,1,1)	-	-	38,69	38,55	39,05
LBM	(0,0,6)	40,02	40,02	40,03	39,94	39,77
Substrato	(0,0,6)	41,73	41,64	41,66	41,56	41,68
LBM	(0,2,4)	46,41	46,24	46,36	46,36	46,39
LBM	(0,3,6)	72,18	72,27	72,18	-	72,42
BTO	(2,2,2)	-	82,79	82,87	82,59	83,89
LBM	(0,0,12)	86,28	86,02	86,04	86,13	85,73
Substrato	(0,0,12)	90,71	90,71	90,73	90,71	90,74
Parâmetros de rede (Å)		a=4,79; c=13,51	a=4,82; c=13,51	a=4,80; c=13,50	a=4,80; c=13,53	a=5,52; c=13,59

Tabela 11 – Indexação dos planos para as amostras de LBMBT sobre o substrato MgO .

	(h, k, l)	Valores medidos LBMBT1A	Valores medidos LBMBT2A	Valores medidos LBMBT3B	Valores medidos LBMBT4A	Valores tabelados (<i>bulk</i>)
BTO	(1,0,0)	21,19	21,02	-	-	22,25
LBM	(1,0,0)	22,55	22,38	22,59	22,68	22,38
Substrato	(2,0,0)	42,92	42,38	42,91	43,00	42,91
LBM	(2,0,0)	45,98	46,65	45,88	46,45	45,67
LBM	(3,0,0)	71,71	71,03	71,56	72,81	71,20
Substrato	(4,0,0)	94,12	94,04	94,09	94,19	94,03
Parâmetros de rede (Å)		a=3,94	a=3,97	a=3,93	a=3,92	a=3,97

Após serem analisadas as amostras dos filmes finos de LBMO e BTO, foram analisadas as amostras de filmes multicamada LBMO/BTO. Cada filme possui uma camada de LBMO seguida de uma camada de BTO e uma camada superior de LBMO.

Analisando os difractogramas da Figura 27 é possível verificar que as amostras apresentam picos com índices de difracção dos três constituintes, isto é, LBMO, BTO e substrato. Para a deposição LBMO/BTO/ Al_2O_3 verifica-se a existência dos picos de índice (0 0 6) e (0 0 12) do substrato, como se encontravam presentes nas amostras anteriores. Verifica-se também, para o BTO a existência dos picos (1 1 1) e (2 2 2) pertencentes à mesma família de planos com índice (h k l), e dos picos (0 1 2) (0 3 6) e (0 2 4) pertencentes à mesma família de planos com índice (0 k l) da LBMO e ainda os picos (0 0 6) e (0 0 12) da família (0 0 l). Verifica-se que o filme cresce em torno de (0 0 l) da LBMO.

No caso das amostras de LBMO/BTO/ MgO constata-se a presença dos picos de índice (2 0 0) e (4 0 0) tal como nas amostras analisadas anteriormente pertencentes ao substrato. Os picos

com índice (1 0 0), (2 0 0) e (3 0 0) da LBMO pertencem à mesma família de planos de índices (h 0 0). Para a BTO, apenas se verifica a presença do pico de índice (1 0 0) pertencente à família de planos com índices (h 0 0). O filme cresce em torno de (h 0 0) da LBMO.

Os picos assinalados com “?” devem-se provavelmente a artefactos do difractómetro de Raios X.

7.2.2 Análise da reflectometria e determinação da espessura das amostras

As medidas de reflectometria foram efectuadas no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro com a colaboração da Doutora Rosário Soares.

Estas medidas foram efectuadas de modo a poder ser determinada a espessura de cada filme fino. Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de reflectometria.

A reflectometria não é mais do que uma medida da reflexão da intensidade ou potência luminosa que a amostra transmite ou reflecte, formando deste modo um padrão de interferência. Na figura seguinte encontra-se representado o espectro de reflectometria obtido para a amostra BT2C.

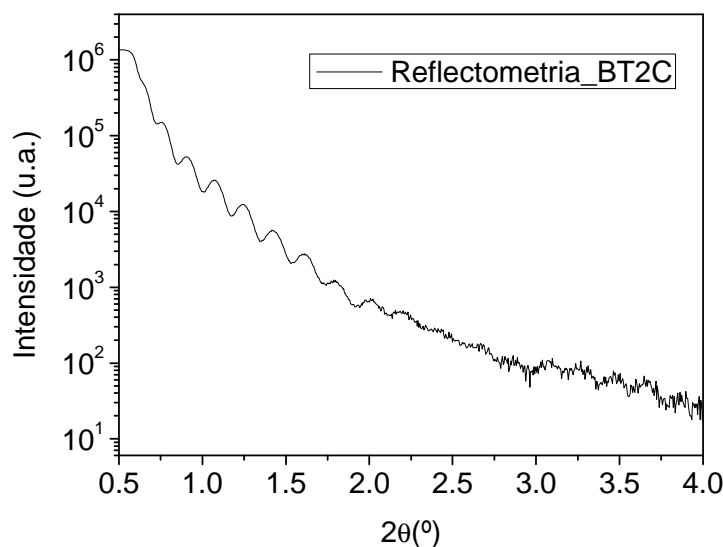


Figura 28 – Exemplo de um padrão de interferência obtido por reflectometria. Amostra BT2C (BT/Al₂O₃).

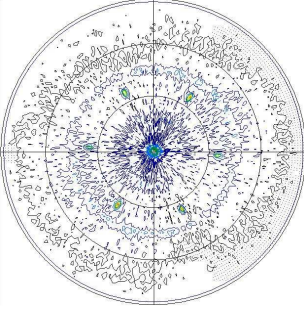
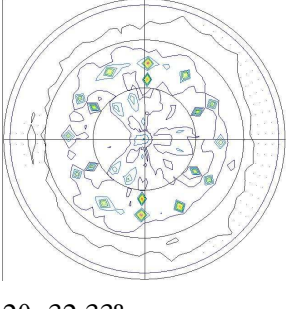
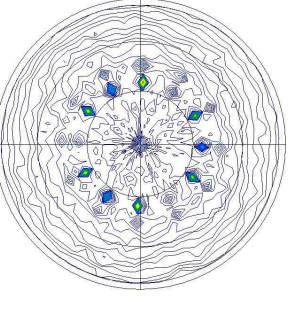
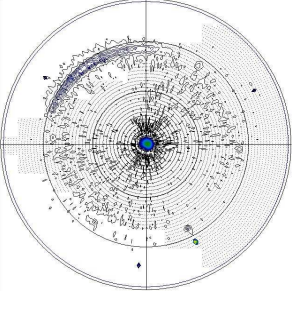
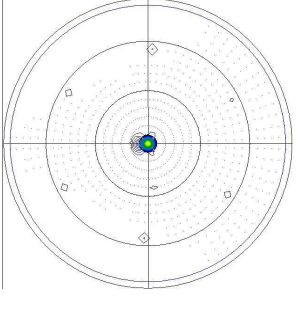
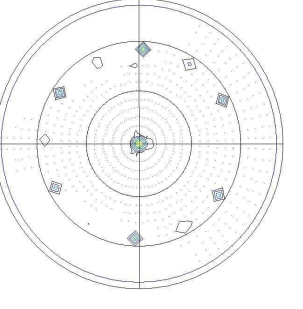
Através da análise da reflectometria das amostras é possível observar a presença de um padrão de interferência nos espectros. A distância entre as franjas de interferência permite calcular a espessura das camadas presentes através da lei de Bragg, que se encontra descrita no capítulo 5. Os valores das espessuras foram calculados recorrendo a um programa de computador para análise, *PAnalytical X'pert Epitaxy*®, quando não existe padrão de interferência definido recorre-se ao *software* de análise *Parratt 32*® versão 1.6.

Os valores determinados para as espessuras dos filmes encontram-se bastante próximos dentro de cada série. Os valores para a primeira série de BTO estão próximos de 65 nm , para a segunda e terceira série apresentam valores de aproximadamente 50 nm . Para a série de LBMO os valores das espessuras encontram-se entre 25 nm e 30 nm .

7.2.3 Análise da textura dos filmes

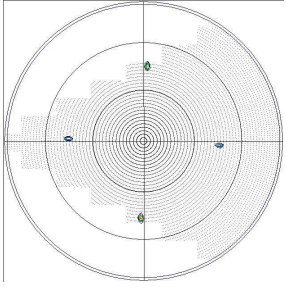
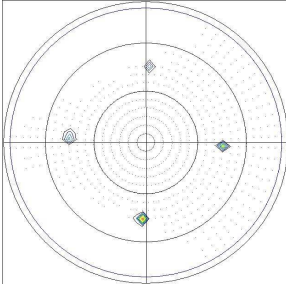
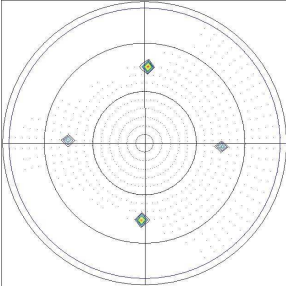
A análise da textura das amostras foi realizada no laboratório central de análises da Universidade de Aveiro com o apoio da Doutora Rosário Soares.

Tabela 12 – Filmes multicamada sobre o substrato Al_2O_3 .

	LMBT2C	LMBT3C	LMBT4D
(1 0 4) LBMO	 <p> $2\theta=32,24^\circ$ LBMO (1 0 4) $-\psi=0,0^\circ$ BTO (1 1 1) $-\psi=35,0^\circ$ </p>	 <p> $2\theta=32,33^\circ$ LBMO (1 0 4) $-\psi=0,0^\circ$ BTO (1 1 1) $-\psi=35,0^\circ$ LBMO (0 1 2) $-\psi=45,0^\circ$ </p>	 <p> $2\theta=32,33^\circ$ LBMO (1 0 4) $-\psi=0,0^\circ$ BTO (1 1 1) $-\psi=35,0^\circ$ LBMO (0 1 2) $-\psi=45,0^\circ$ </p>
(0 2 4) LBMO	 <p> $2\theta=46,25$ LBMO (0 2 4) $-\psi=0^\circ$ Al_2O_3 (1 0 0) $-\psi=72,0^\circ$ </p>	 <p> $2\theta=46,46$ LBMO (0 2 4) $-\psi=0^\circ$? $-\psi=55,0^\circ$ </p>	 <p> $2\theta=46,46$ LBMO (0 2 4) $-\psi=0^\circ$? $-\psi=55,0^\circ$ </p>

O pólo central que é possível observar para as medidas feitas em torno de (1 0 4) e (0 2 4) de LBMO, permite assumir que algumas células cristalinas têm este plano paralelo à superfície do substrato. Podemos assumir deste modo que as células cresceram segundo o eixo c. Também é possível observar que os filmes cresceram de acordo com uma estrutura hexagonal.

Tabela 13 – Filmes multicamada sobre o substrato MgO.

	LMBT1A	LMBT3B	LMBT4A
(110) LBMO			
	2θ=32,33 LBMO (1 0 0) – ψ=45,5°	2θ=32,30 LBMO (1 0 0) – ψ=45,5°	2θ=32,30 LBMO (1 0 0) – ψ=45,5°

É possível observar na figura, que os filmes cresceram perfeitamente orientados sobre o substrato. Para $\psi=45,5^\circ$ os pólos foram indexados como (1 0 0), como se pode verificar na imagem existem quatro picos para este valor o que permite confirmar que os filmes cresceram de acordo com a estrutura cúbica do substrato.

7.2.4 Análise da magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura

As medidas de magnetização através do VSM foram feitas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro com o apoio e a colaboração da Doutora Soma Das.

O dispositivo VSM utilizado neste trabalho tem capacidade de criar campos até $\pm 10T$ usando para isso um íman supercondutor. Com estas medidas pode ser determinada a curva de magnetização em função do campo magnético ou em função da temperatura para valores entre 2 K e 320 K. De ambas as curvas podem ser obtidos parâmetros magnéticos tais como a temperatura crítica e o valor máximo de magnetização (saturação).

Através das medidas da magnetização em função da temperatura foram calculados os valores da temperatura crítica para cada amostra. Na figura seguinte está representada a curva da magnetização em função da temperatura para a amostra de LBM7B, obtida com um campo magnético constante (0,2 T). Os resultados obtidos em valores de magnetização por e.m.u foram calculados para e.m.u./cm³, como se encontra apresentados na Figura 30.

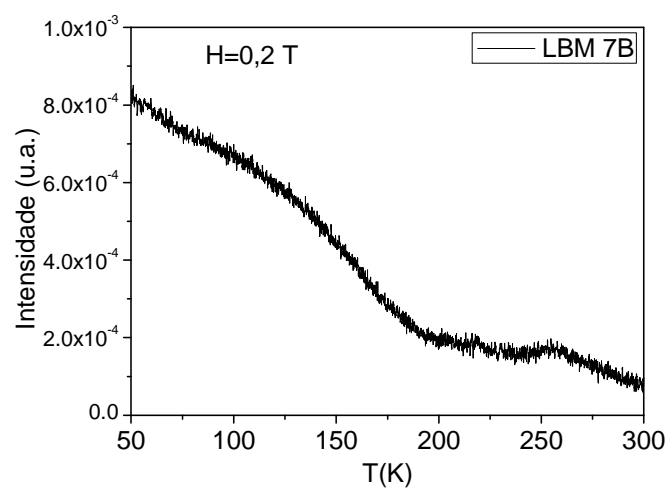


Figura 29 – Curva de magnetização em função da temperatura obtida pela análise de VSM original.

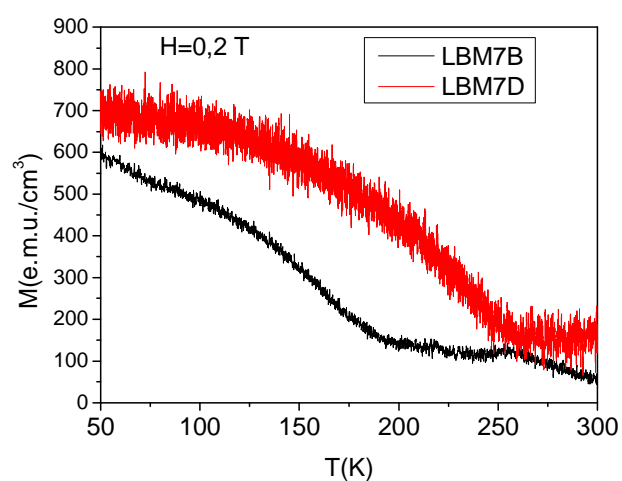


Figura 30 – Magnetização das amostras em função da temperatura para LBM7B – MgO, LBM7D-Al₂O₃.

Na Figura 31 está representado o ciclo de histerese obtido para a amostra LBM7B, à temperatura de 50 K.

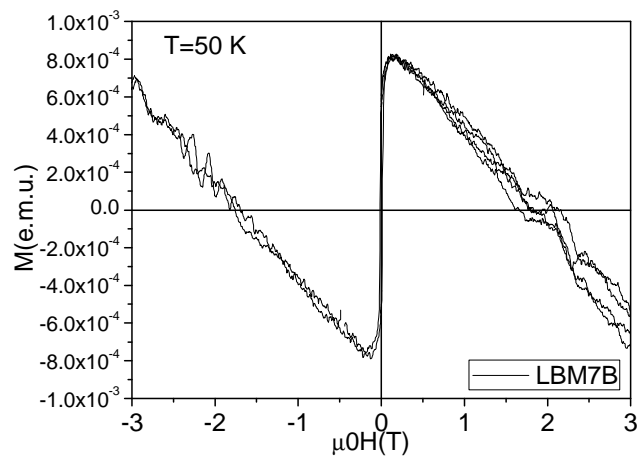


Figura 31 – Ciclo de Histerese da amostra LBM7B com a contribuição do substrato.

De modo a subtrair a contribuição do substrato do filme, foi calculado através do *software Origin 8.0* © a melhor recta de ajuste na zona onde se verifica a contribuição diamagnética do substrato. Os valores da magnetização foram divididos pelo volume do filme com contribuição ferromagnética de modo a obter o valor da magnetização por volume de amostra e os resultados obtidos foram os representados no gráfico e na tabela representados abaixo.

Os valores da magnetização a baixa temperatura encontram-se dentro na gama de valores típicos para as manganites. Os valores das temperaturas das temperaturas críticas são inferiores aos do material *bulk*, sendo sensível o efeito do substrato.

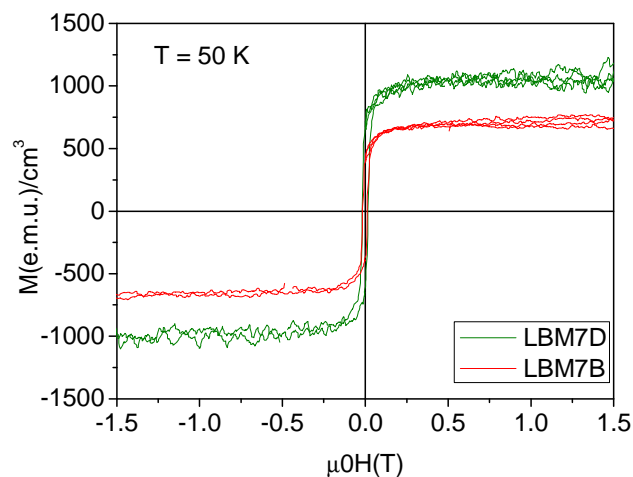


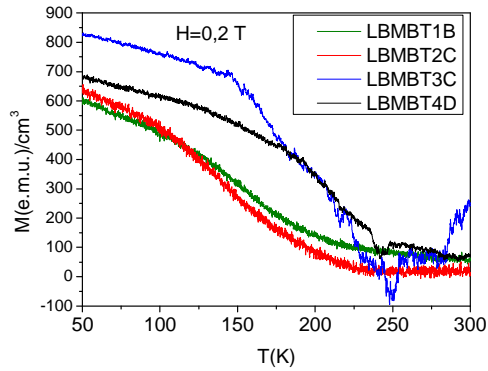
Figura 32 – Magnetização das amostras em função do campo magnético aplicado. LBM7B – MgO e LBM7D – Al_2O_3 .

Tabela 14 – Valores da magnetização e temperatura crítica das amostras LBM.

Série	Amostra	Substrato	Magnetização de saturação (e.m.u./cm ³)	Temperatura Crítica (K)
7	LBM7B	MgO	883	196
	LBM7D	Al ₂ O ₃	1388	255

Na Figura 33 apresentam-se as curvas de magnetização em função de temperatura para as amostras multicamada.

a)



b)

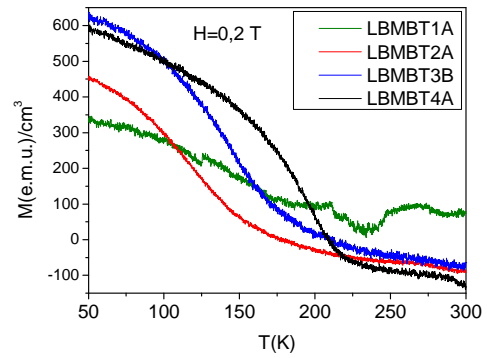
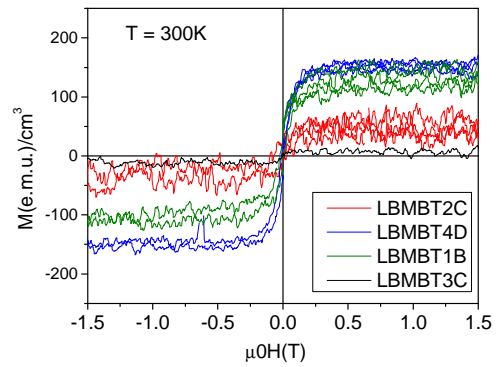
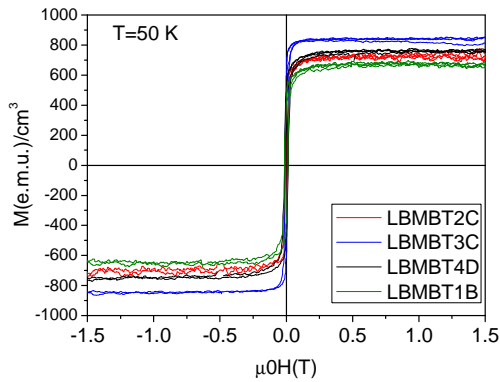


Figura 33 – Curvas da magnetização em função da temperatura para as amostras de multicamada crescidas sobre: a) Al₂O₃, b) MgO.

a)



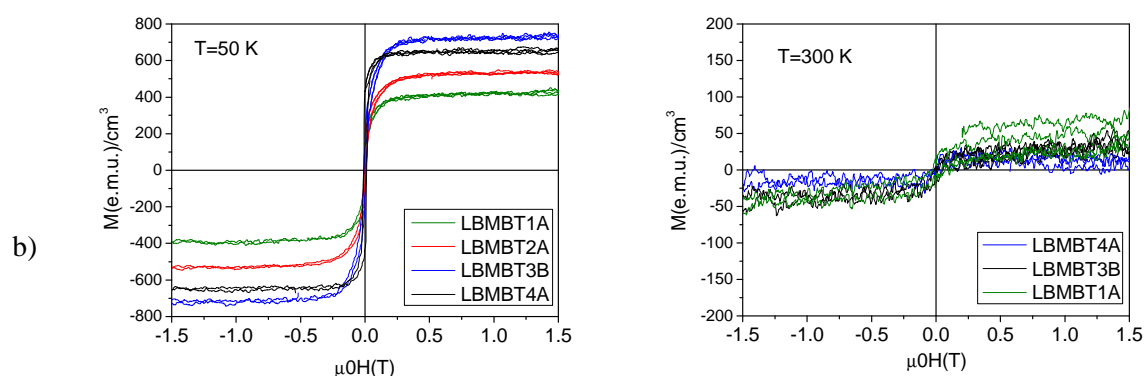


Figura 34 – Magnetização das amostras LBMBT em função do campo magnético aplicado. a) Substrato Al_2O_3 , b) Substrato MgO .

Na Tabela 15 estão apresentados os valores da temperatura crítica e da saturação da magnetização para as amostras multicamada.

Tabela 15 – Valores de magnetização e temperatura crítica das amostras de LBMBT.

Série	Amostra	Substrato	Magnetização de saturação – 50 K (e.m.u./cm ³)	Magnetização de saturação – 300 K (e.m.u./cm ³)	$\frac{M(300)}{M(50)} \times 100(\%)$	TC (K)
1	LBMBT1A	MgO	383	49	13	212
	LBMBT1B	Al_2O_3	677	124	18	153
2	LBMBT2A	MgO	526	-	-	123
	LBMBT2C	Al_2O_3	719	48	7	140
3	LBMBT3B	MgO	722	34	5	143
	LBMBT3C	Al_2O_3	842	8	1	208
4	LBMBT4A	MgO	635	19	3	193
	LBMBT4D	Al_2O_3	759	152	20	220

Após analisar os resultados obtidos para a magnetização das amostras em função do campo aplicado, verifica-se que todas as amostras apresentam um comportamento ferromagnético a uma temperatura de 50 K. Os valores de saturação para este caso variam entre 383 e 842 e.m.u./cm³. Para a temperatura ambiente, as amostras continuam a apresentar um comportamento ferromagnético, à exceção da amostra LBMBT2A. No entanto, verifica-se um decréscimo muito acentuado nos valores máximos de magnetização, que passam a ser entre 8 e 152 e.m.u./cm³. Para temperaturas superiores à temperatura de Curie dos filmes seria de esperar observar um comportamento paramagnético. Através das curvas de magnetização em função da temperatura não

se verifica uma magnetização nula para valores de temperatura iguais ou superiores à TC. Este facto pode dever-se à tinta de prata que foi utilizada na deposição dos filmes, contaminação do substrato. Pode ser também pela possível presença de um segundo valor de temperatura crítica acima do valor da temperatura ambiente, causado pela interacção entre o BTO e a LBMO. Contudo não se pode afirmar que seja esse o verdadeiro motivo, pelo que para tal deve ser feito outro tipo de medidas magnéticas nos filmes.

O filme que apresenta uma maior percentagem de magnetização à temperatura ambiente é o filme LBMBT4D, cuja espessura das camadas depositadas de BTO e LBMO são aproximadamente iguais. Verifica-se um aumento de magnetização para um aumento de espessura.

7.2.5 Análise de magnetoresistência

As medidas de magnetoresistência das amostras LBMBT2A e LBMBT2C foram feitas no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto com o auxílio do Doutor João Ventura, as restantes medidas foram efectuadas no laboratório de análises do CICECO da Universidade de Aveiro com o auxílio do Mestre Narciso Soares.

Para a medição das amostras, foi necessário prepara-las. Foram fixadas através do auxílio de um verniz isolante num porta amostras como apresentado na Figura 35. Posteriormente foram colocados os fios de contacto de cobre sobre a amostra, de maneira a que estes incidam o mais perpendicularmente possível sobre esta. Sendo fixados seguidamente por tinta de prata. A amostra foi deixada a secar durante aproximadamente meia hora, sendo posteriormente colocada na cabeça do crióstato. Seguidamente realiza-se alto vácuo com o auxílio de duas bombas de vácuo acopladas ao sistema.

- a: Amostra
- a-s: Suporte de Cobre
- tp: Cabeça do Termopar
- I-a: Contactos para o Gerador de Corrente
- V-a: Contactos para o Voltímetro
- P: Película de Papel

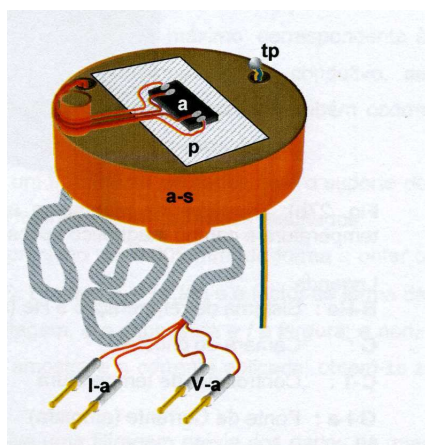


Figura 35 – Porta amostras usado na medição da magnetoresistência dos filmes finos[32].

A corrente aplicada na amostra para as medições foi de $0,2 \mu A$.

As medidas de magnetoresistência foram feitas utilizando o método das quatro pontas. Este método é utilizado preferencialmente ao método das duas pontas, pois como é induzida corrente na amostra através de fios diferentes daqueles em que é medida a tensão, os resultados são mais precisos pois deste modo minimiza-se a influência da resistência dos fios e dos contactos eléctricos da amostra. As medidas de magnetoresistência para as amostras LBMBT2A e LBMBT2C foram efectuadas para vários valores de temperatura. O sistema utilizado nas medições das amostras funciona com um circuito fechado de hélio, permitindo assim obter valores para uma gama de temperaturas de 20 K a aproximadamente 300 K.

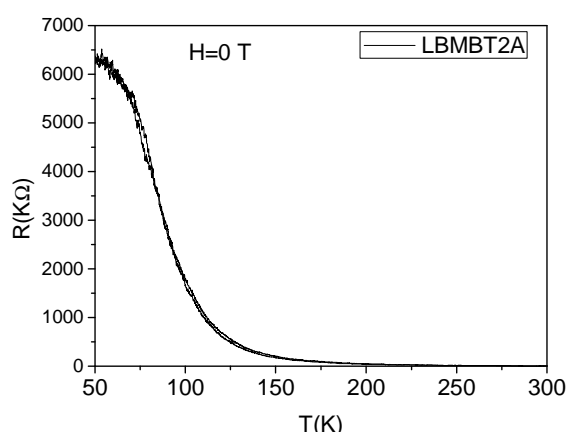


Figura 36 – Resistência em função da temperatura na amostra LBMBT2A sem campo aplicado.

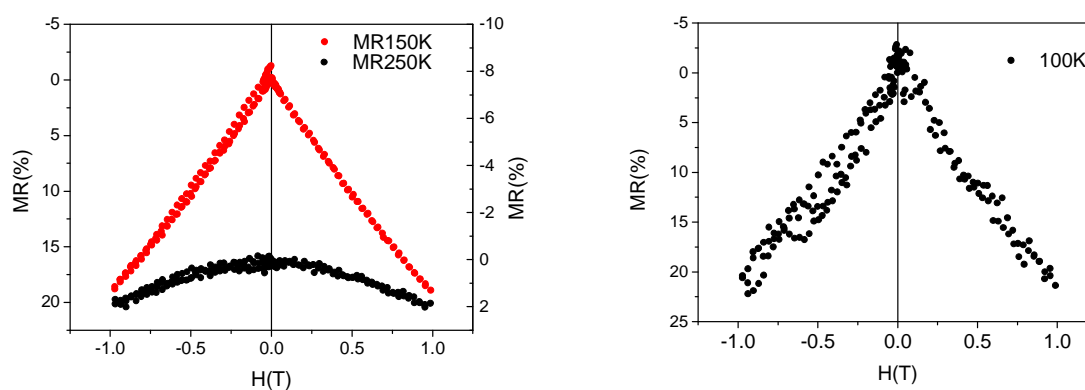


Figura 37 – Medidas de magnetoresistência com campo aplicado para a amostra LBMBT2A.

Tabela 16 – Percentagem de magnetoresistência para a amostra LBMBT2A.

MR (%)	T (K)
22,07	100
18,86	150
1,99	250

A partir da Figura 36 é possível observar uma diminuição da resistência à medida que a temperatura aumenta.

Através da Figura 37 pode verificar-se que as amostras apresentam magnetoresistência colossal. No ponto onde a curva apresenta um módulo máximo, existe uma transição de fase de segunda ordem. Esta transição corresponde à TC, onde ocorre uma alteração do comportamento ferromagnético metálico para paramagnético isolador. Verifica-se um grande decréscimo nas percentagens de magnetoresistência para temperaturas entre 150 e 250 K, o que significa que a TC da amostra se encontra neste intervalo.

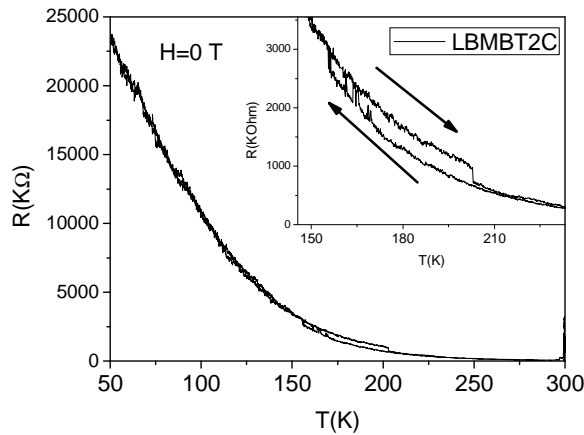


Figura 38 – Resistência na amostra em função da temperatura para a amostra LBMBT2C sem campo aplicado.

Pela análise do gráfico da Figura 38 verifica-se a presença de um ciclo histerético térmico para uma gama de temperaturas entre aproximadamente 150 e 200 K. Através da Figura 6, verifica-se que para uma temperatura de -90°C ($\sim 180\text{K}$) existe uma transição estrutural para este material, o BTO deixa de ser romboédrico e passa a ser ortorrômbico. Deste modo pode-se assumir que o BTO depositado entre duas camadas de LBMO vai provocar uma deformação nestas camadas condutoras.

Não se encontram aqui apresentados resultados para a amostra LBMBT2C de magnetoresistência em função do campo aplicado uma vez que devido a factores externos à medida, os resultados não são de confiança.

Utilizando a equação $\rho = \frac{V}{I} e \frac{\pi}{\ln 2} F$, já referida anteriormente é possível determinar a

resistividade das amostras. Uma vez que a distância entre os contactos utilizados na superfície da amostra para medir a magnetoresistência tem um valor muito superior à espessura dos filmes, isto é, a espessura da camada superior de LBMO é da ordem do nanómetro, enquanto as distâncias

entre as pontas é da ordem do milímetro, pode assumir-se que o factor F é praticamente igual a 1.

Da equação acima temos que para este caso $\rho = \frac{V}{I} e \frac{\pi}{\ln 2}$.

Tabela 17 – Resistividade das amostras (T = 200 K).

Amostra	V (V)	I (μA)	Espessura (nm)	Resistividade ($\Omega.m$)
LBMBT2A	0,05	0,2	84	0,09
LBMBT2C	4,3	0,2	84	8,30

Verifica-se pela análise da Tabela 17 que a amostra LBMBT2C apresenta um valor de resistividade bastante acima do valor da resistividade para a outra amostra. O substrato utilizado nesta deposição foi o Al_2O_3 .

7.2.6 Análise da resposta piezoelétrica com a aplicação de uma tensão

As medidas de AFM e PFM foram efectuados no laboratório de análises do CICECO da Universidade de Aveiro com a colaboração e apoio do Doutor Dmitri Karpinski.

As figuras seguintes dizem respeito à amostra BT2B/STO. Foram tiradas medidas de topografia AFM a amostras com uma resolução de $5\mu m$, $10\mu m$, $15\mu m$, respectivamente. Foi aplicada uma tensão de 30 V na amostra durante aproximadamente uma hora.

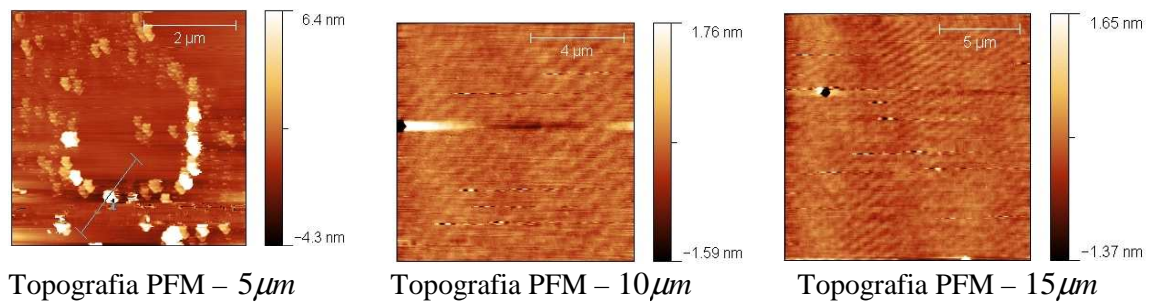


Figura 39 – Imagens da topografia de PFM da superfície da amostra BT2B.

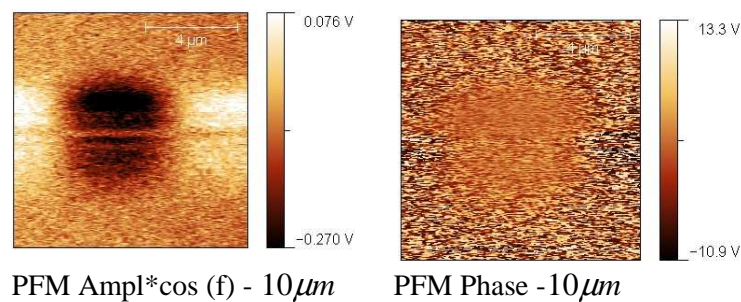


Figura 40 – Imagens da superfície da amostra aquando da aplicação de uma tensão.

Através das imagens da Figura 40 da superfície da amostra é possível verificar a direcção de polarização espontânea na amostra. Quando se muda a tensão aplicada de 13,3 V para -10,9 V, pode ser observado na amostra um processo de transição de domínios presente em amostras piezoelétricas.

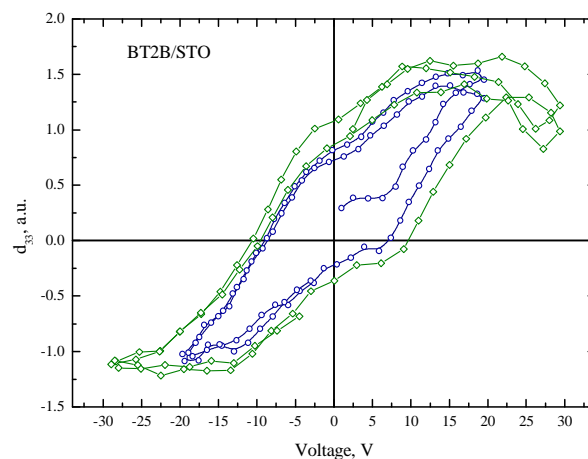


Figura 41 – Curva de histerese obtida para a amostra BT2B através de medidas de PFM.

A curva de histerese apresentada na Figura 41 para a amostra BT2A/STO permite verificar que o BTO crescido sobre um substrato STO apresenta propriedades piezoelétricas e ferroelétricas, tal como era esperado.

Foram realizadas medidas na amostra multicamada LBMBT2B/STO e os resultados encontram-se apresentados de seguida.

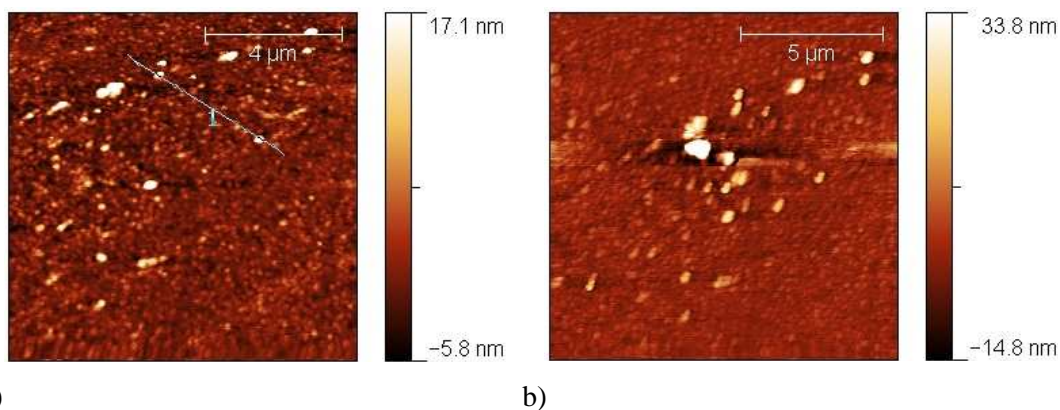


Figura 42 – Topografia da superfície da amostra LBMBT2B/STO. a) antes das medidas de PFM, b) após as medidas de PFM.

Pela análise da topografia da amostra antes e após as medidas de PFM verifica-se que a amostra ficou danificada aquando a aplicação da tensão. Uma possível explicação para isto é porque a tensão foi aplicada nas extremidades do filme, e o que acontece na deposição de várias camadas de filmes finos é que a espessura nas extremidades do filme pode ser menor. Deste modo não foi possível verificar se a LBMO tem alguma influência nas propriedades piezoelétricas do BTO. Estas medidas terão que ser repetidas para outras amostras com diferentes substratos e diferentes espessuras.

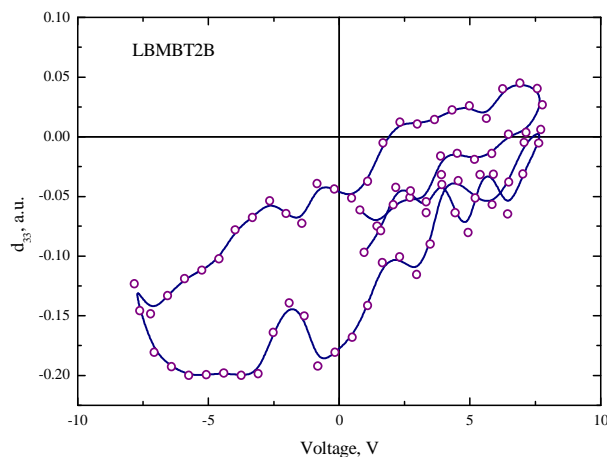


Figura 43 – Resultado das medidas de PFM para a amostra LBMBT2B/STO.

Da Figura 43, é possível observar a ausência de uma curva de histerese perfeita para a amostra de multicamadas, ao contrário do que acontece com a amostra BT2B. Mas tal como já foi referido anteriormente, isto não nos permite concluir acerca da piezoelectricidade da multicamada, uma vez que a amostra ficou danificada após a aplicação da tensão.

8 Conclusões

Este trabalho teve como principal objectivo estudar as propriedades estruturais, eléctricas e magnéticas de filmes multicamada de manganites LBMO e BTO. Deste modo foram depositados vários filmes multicamada sobre diferentes substratos com espessuras diferentes de modo a determinar o modo de crescimento e as variações nas propriedades eléctricas e magnéticas dos diferentes filmes.

Da análise estrutural é possível concluir que os filmes depositados sobre Al_2O_3 crescem segundo a orientação (0 0 6) da manganite e que os filmes depositados sobre MgO crescem segundo a orientação (1 0 0) da manganite. Verifica-se deste modo que os filmes crescem com uma orientação paralela à do substrato mesmo na presença de uma camada intermédia de BTO. Através da análise das texturas é possível verificar o crescimento dos filmes com estrutura hexagonal sobre Al_2O_3 e com estrutura cúbica sobre MgO.

Os resultados obtidos para a magnetização das amostras encontram-se de acordo com os resultados obtidos para filmes de apenas uma camada de manganite, o que permite concluir que na presença de um material piezoeléctrico, as propriedades magnéticas da manganite não são alteradas. Os valores de magnetização variam de 383 e.m.u./cm^3 para a amostra de camadas mais finas de manganite sobre MgO para 842 e.m.u./cm^3 para a amostra de espessura maior de manganites sobre Al_2O_3 a uma temperatura de 50 K. Verifica-se que para uma temperatura acima da temperatura crítica das amostras, as amostras ao contrário do que seria de esperar apresentam também um comportamento ferromagnético, o que pode dever-se ao facto de ter sido utilizada tinta de prata na deposição dos filmes, pode também ser resultado da interacção entre o BTO e a manganite LBMO. Verifica-se ainda que a multicamada que apresenta uma maior percentagem de ferromagnetismo é a amostra cujas camadas têm aproximadamente a mesma espessura e foi crescida sobre Al_2O_3 .

Na análise de resistência em função da temperatura para a amostra LBMBT2C verifica-se a presença de um ciclo histerético térmico para temperaturas compreendidas entre 160 K e 210 K, o que pode dever-se ao facto de termos presente uma camada intermédia de BTO, pois ocorre para temperaturas próximas de 180 K, temperatura para a qual existe uma transição estrutural no BTO, este passa de romboédrico para ortorrômbico.

A análise de AFM e PFM foi efectuada para uma amostra crescida sobre um substrato de titanato de estrôncio (STO). Apesar desta amostra não ter sido analisada estruturalmente nem magneticamente, este resultado permite comprovar o comportamento piezoeléctrico e ferromagnético da multicamada. Estes resultados terão de ser confirmados num próximo trabalho.

9 Trabalho futuro

Como trabalho futuro, poderão ser feitos mapas de espaço recíproco, de modo a complementar a análise estrutural feita. Para a análise de magnetização poderão ser feitas medidas em função da temperatura para um intervalo de temperaturas maior de modo a perceber se existem ou não duas temperaturas críticas para cada amostra, assim como repetir as medidas feitas para filmes depositados sem a utilização de tinta de prata. Tal como repetir as medidas com um instrumento de medida mais sensível, por exemplo o SQUID.

De modo a complementar o estudo de magnetoresistência poderão ser feitas medidas de percentagem de MR em função da temperatura, assim como medidas para amostras de todas as séries.

Como já foi referido anteriormente, poderá ser feita uma análise estrutural e magnética de amostras crescidas sobre diferentes substratos, tais como, titanato de estrôncio e silício, uma vez que já foram efectuadas medidas eléctricas a filmes multicamada sobre STO e que permitem verificar o possível comportamento piezoeléctrico e ferromagnético das mesmas. Para a mesma amostra, estas medidas também deverão ser repetidas uma vez que quando estas foram feitas o filme ficou danificado. Poderão ser feitas medidas de AFM e PFM para os vários filmes multicamada cuja análise estrutural e magnética foi realizada neste trabalho.

10 Bibliografia:

1. Dagotto, E., T. Hotta, and A. Moreo, *Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2001. **344**(1-3): p. 1-153.
2. Vonhelmolt, R., et al., *Giant negative magnetoresistance in perovskite like $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnOX}$ ferromagnetic-films*. Physical Review Letters, 1993. **71**(14): p. 2331-2333.
3. Chahara, K., Ono, Y., Kasai, M., Kozono, Y., *Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure*. Applied Physics Letters, 1993. **63**: p. 1990-1992.
4. Trukhanov, S., *Magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-2x/2}$ perovskite manganites*. The Royal Society of Chemistry, 2003. **13**: p. 347.
5. *ISI Web of Knowledge*. [cited 2010 03/12/2010].
6. Mangalama, R., Rayb, N., Waghmare, U., Sundaresan, A., Rao, C., *Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO_3* . Solid State Communications, 2009. **149**: p. 1-5.
7. Eerenstein, W., et al., *Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures*. Nature Materials, 2007. **6**(5): p. 348-351.
8. Zener, C., *Interaction between the d-shells in the transition metals*. Physical Review, 1951. **81**(3): p. 440-444.
9. Amaral, V., *Materiais com magnetoresistência colossal*. 2007, Universidade de Aveiro: Aveiro. p. 12.
10. McCurrie, R.A., *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*. Academic Press, 1994.
11. Selesneva, E., *Magnetoelectric Composites Based on Hexagonal Ferrites*. 2008, Universidade de Aveiro: Aveiro.
12. Hsiao-Lin, W., *Structure and Dielectric Properties of Perovskite - Barium Titanate (BaTiO_3)*. 2002, San Jose State University.
13. Chikazumi, S., ed. *Physics of Ferromagnetism*. 2 ed. 1997, Oxford Science publications. 118.
14. Tendeloo, G., Lebedev, O., Hervieu, M., Raveau, B., *Structure and microstructure of colossal magnetoresistant materials*. IOP Science, 2004. **67**: p. 1315-1365.
15. Schuegraf, K., ed. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. 1988, Noyes Publications.
16. Thornton, J., Greene, J., ed. *Sputter deposition Processes in Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*. second ed. 1994, Noyes Publications: New Jersey.
17. Wasa, K., Hayakawa, S., ed. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. 1991, Noyes publications.
18. Swann, S., *Magnetron Sputtering*. Phys. Technol., 1988. **19**: p. 67-75.
19. Smith, D., ed. *Thin - Film deposition, principles & practice*. 1995, McGraw-Hill, Inc. 483.
20. Weissler, G., Carlson, R. (1979) *Methods of experimental physics: vacuum physics and technology*. **14**, 574.
21. Kanki, T., H. Tanaka, and T. Kawai, *Anomalous strain effect in $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ epitaxial thin film: Role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism*. Physical Review B, 2001. **64**(224418).

22. Zhang, J., Tanaka,H., Kanki,T.,Choi,J., Kawai,T., *Strain Effect and the Phase Diagram of La(1-x)BaxMnO3 Thin Films*. Phys. Rev. B, 2001. **64**(184404).
23. Jenkins, R., ed. *An introduction to x-ray spectrometry*. 1974, Heyden & Son Ltd.
24. *Basics of X-ray Diffraction*. 1999, Scintag, inc.: Cupertino CA, .
25. *XRD APPLICATION NOTE - Preferred orientation studies on rolled copper*: PANalytical.
26. *XRD APPLICATION NOTE - Application of a beam knife in reflectivity measurements on non-ideal surfaces*: PANalytical.
27. Giessibl, F., *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of modern physics, 2003. **75**: p. 950-983.
28. Proksch, R., Kalinin, S., *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs*. Asylum Research: p. 2-23.
29. Schuetze, A., *A laboratory on the four-point probe technique*. American Association of Physics Teachers, 2004. **72**: p. 149-153.
30. Smits, F.M., *Measurement of Sheet Resistivities With the Four-Point Probe*. The Bell System Technical Journal, 1958: p. 716.
31. Valente, M.A., *Susceptibilidade magnética e magnetização de vidros com alguns iões de metais de transição e de terras raras*, in *Departamento de Física*. 1993, Universidade de Aveiro: Aveiro.
32. Figueiras, F., *Composição, Estrutura e Propriedades de Manganites Cerâmicas: Efeitos da Substituição de Lantânio por Cálcio e Lacunas*. 2004, Universidade de Aveiro.